Cola 555

INSTITUTUL POLITEHNIC IAŞI
FACULTATEA DE CHIMIE ŞI INGINERIE CHIMICĂ

99 Rx

Gheorghe Lupuşor

CURS
DE
CHIMIA ŞI TEHNOLOGIA COLORANŢILOR ORGANICI ŞI A PRODUŞILOR INTERMEDIARI

PARTEA II

Coloranţi

— 1974 —

Scanned with OKEN Scanner

INSTITUTUL POLITEHNIC IASI
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ

GHEORGHE LUPUSOR

C U R S
DE
CHIMIA SI TEHNOLOGIA COLORANTILOR ORGANICI SI A PRODUSILOR INTERMEDIARI

PARTEA II

COLORANTI

Scanned with OKEN Scanner

PARTEA II

COLORANTI

I. BAZELE TEORETICE ALE CULORII COLORANTILOR ORGANICI

In procesele de sinteză organică s-au obținut un număr mare de substanțe colorate, care pot fi solubile sau insolubile în apă.

Coloranții propriu-ziși sînt materiile colorate solubile în apă care au proprietatea de a se fixa pe diferite materiale textile, imprimîndu-le culoare.

Pigmenții organici sînt materiile colorate care nu sînt solubile în apă, dar găsesc, de asemenea, numeroase aplicații la prepararea vopselelor, la vopsirea în masă a fibrelor artificiale și sintetice, a maselor plastice, hîrtiei, cauciucului.

Însușirea comună și cea mai impertantă a acestor substanțe este culoarea.

1. Culoarea ca fenomen fizic

Culoarea este o proprietate a radiațiilor electromagnetice cu lungimea de undă cuprinsă între 400 m μ și 800 m μ . Radiațiile electromagnetice aflate în natură sînt cuprinse într-o gamă mult mai largă, deosebindu-se între ele prin lungimea de undă, care variază de la cîteva milionimi de milimetru (razele γ) pînă la cîțiva kilometri (undele radio).

Porțiunea radiațiilor vizibile (400-800 m μ) constituie lumina albă. Rezultă că lumina albă este formată dintr-un fas-

ecul de lumini monocromatice. Raportul cantitativ al luminilor monocromatice din fasciculul alb depinde de sursa de lumină (corpurile cereşti, flacăra cărbunilor, a lumînărilor, a filamentelor de becuri electrice sau tuburilor fluorescente).

Culoarea corpurilor depinde de caracterul sursei de lumină. Acelaşi corp, la lumina albă are culoarea roşie, iar la lumina lămpii cu mercur apare brun sau negru. Unele corpuri, albastre la lumina albă, apar brune sau negre la lumina lămpii de sodiu.

Aprecierea culorii este completă dacă lumina incidentă albă conţine întreaga gamă de lumini monocromatice în proporţii corecte.

Sursa de lumină albă completă este soarele; totuşi distribuţia energetică a diverselor radiaţii monocromatice variază în funcţie de poziţia pămîntului faţă de soare.

Iluminatorii etalon A, B, C au fost stabiliţi de către Comisia internaţională pentru iluminare.

Sursa A constă dintr-o lampă electrică cu filament de wolfram în gaz inert, în care temperatura de 2848°K a filamentului se menţine constantă sub controlul sursei de curent.

Folosind filtre de lumină lichide, obţinute cu sulfat de cupru, de cobalt, de amoniu, cu acid sulfuric, piridină, manită şi apă, sursa de iluminare A se transformă în sursa B (lumină solară) şi sursa C (lumină diurnă).

a) Absorbţia selectivă a luminii

Lumina albă care cade pe un obiect, în funcţie de natura obiectului şi forma suprafeţei, poate fi reflectată în totalitatea luminilor monocromatice, cînd corpul apare alb, sau toate radiaţiile sînt absorbite şi corpul apare negru.

Dacă absorbţia se face parţial şi uniform pentru toate

radiaţiile monocromatice, corpul apare cenuşiu.

In multe cazuri, din fasciculul luminilor monocromatice ale spectrului vizibil, corpul absoarbe numai radiaţiile dintr-o anumită zonă a lungimilor de undă, iar restul sînt reflectate (absorbţie selectivă) în acest caz corpul apare colorat în culoarea radiaţiilor reflectate.

Radiaţiile absorbite şi radiaţiile reflectate ale luminii albe sînt complementare.

Trecînd lumină albă printr-o soluţie transparentă colorată, de exemplu în roşu, şi trecînd mai departe raza emergentă printr-o prismă se obţine un spectru din care lipseşte porţiunea radiaţiilor verzi, această porţiune fiind înlocuită de o bandă neagră. Adăugînd culoare verde la lumina emergentă roşie se obţine culoare albă. Culorile care prin amestec dau lumină albă se numesc culori complementare.

Senzaţia de culoare a corpurilor percepută de către ochi este cauzată de către radiaţiile reflectate sau emergente, care sînt radiaţiile complementare ale radiaţiilor absorbite.

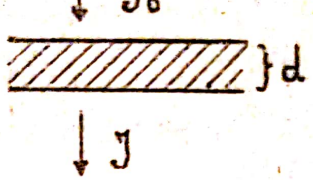
In tabelul de mai jos se dau lungimile de undă medii ale culorii absorbite din întregul domeniu al radiaţiilor vizibile şi culoarea observată a corpului (culoarea complementară).

Lumina absorbită		Culoarea observată a corpului(complementară)
Lungimea de unde m μ	Culoarea corespunzătoare	
400-430	violet	galben-verde
430-490	albastru	galben-oranj
490-510	albastru-verde	roşu
510-530	verde	purpuriu
530-560	galben-verde	violet
560-590	galben	albastru
590-610	oranj	albastru-verde
610-730	roşu	verde-albastru

Culoarea observată depinde şi de intensitatea absorbţiei.

b. Măsurarea absorbţiei luminii

Practic se măsoară intensitatea luminii emergente (sau reflectate) în comparaţie cu intensitatea luminii incidente, pe baza legilor absorbţiei, stabilite de Lambert şi Beer.



Dacă un fascicol luminos cu intensitatea I_0 cade normal pe suprafaţa stratului colorat, de grosime d, după străbaterea stratului, intensitatea fasciculului de lumină se micşorează la I.

Relaţia între radiaţiile incidente şi cele emergente se exprimă prin formula lui Lambert:

$$I = I_0 e^{-kd} \qquad (1)$$

unde: e = baza logaritmilor naturali

k = constanta de absorbţie a mediului

Coeficientul de absorbţie k pentru soluţia colorată este proporţional cu concentraţia soluţiei după legea lui Beer:

$$k = k'n \qquad (2)$$

n = numărul de molecule la 1 cm^3 soluţie.

Din relaţiile (1) şi (2) rezultă expresia Lambert-Beer:

$$I = I_0 e^{-k'nd} \qquad (3)$$

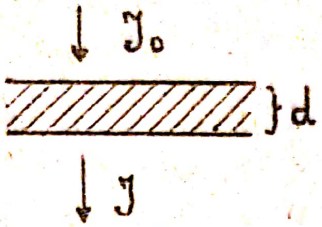
Exprimînd concentraţia colorantului prin concentraţia molară c (moli-g la litru) şi trecînd la logaritmi zecimali, atunci expresia finală a legii Lambert-Beer capătă forma:

$$\lg \frac{J_0}{J} = \varepsilon . c . d \qquad (4)$$

unde: ε = coeficientul molar de extincţie

b. Măsurarea absorbţiei luminii

Practic se măsoară intensitatea luminii emergente (sau reflectate) în comparaţie cu intensitatea luminii incidente, pe baza legilor absorbţiei, stabilite de Lambert şi Beer.



Dacă un fascicol luminos cu intensitatea I_0 cade normal pe suprafaţa stratului colorat, de grosime d, după străbaterea stratului, intensitatea fasciculului de lumină se micşorează la I.

Relaţia între radiaţiile incidente şi cele emergente se exprimă prin formula lui Lambert:

$$I = I_0 e^{-kd} \qquad (1)$$

unde: e = baza logaritmilor naturali

k = constanta de absorbţie a mediului

Coeficientul de absorbţie k pentru soluţia colorată este proporţional cu concentraţia soluţiei după legea lui Beer:

$$k = k'n \qquad (2)$$

n = numărul de molecule la 1 cm^3 soluţie.

Din relaţiile (1) şi (2) rezultă expresia Lambert-Beer:

$$I = I_0 e^{-k'nd} \qquad (3)$$

Exprimînd concentraţia colorantului prin concentraţia molară c (moli-g la litru) şi trecînd la logaritmi zecimali, atunci expresia finală a legii Lambert-Beer capătă forma:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon . c . d \qquad (4)$$

unde: ε = coeficientul molar de extinctie

Dacă se lucrează cu o soluţie de colorant cu concentraţia c = 1 molar, iar grosimea stratului de soluţie este de δ = 1 cm, relaţia (4) devine:

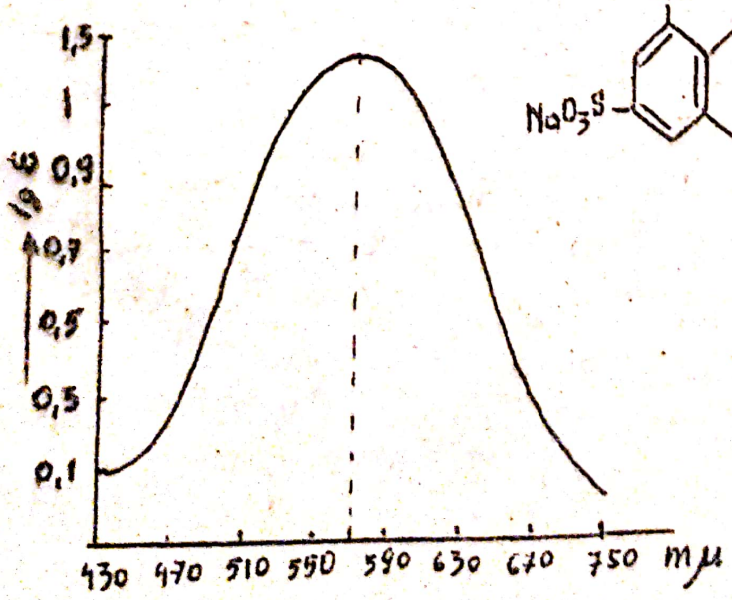
$$\lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \qquad (5)$$

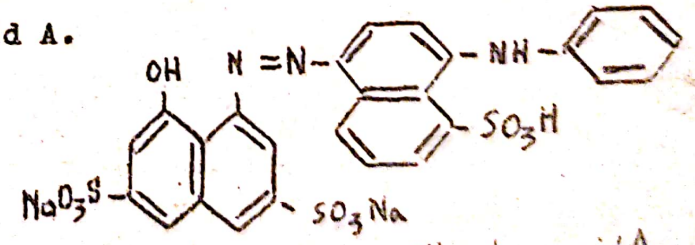
Coeficientul molar de extinctie ε din relaţia (5) se numeşte extinctie E sau densitate optică D.

Valoarea numerică a coeficientului de extinctie ε se determină măsurînd raportul $\lg I_0/I$ cu ajutorul spectrofotometrului.

Pentru substanţele colorate transparente, dar mai ales pentru soluţii, reprezentarea spectrului de absorbţie o constituie curba de absorbţie sau extinctie, care se obţine înscriind pe ordonată valorile coeficientului de extinctie ε, iar pe absciză lungimile de undă λ. Folosind spectrofotometrul Pulfrich, pe absciză se înscriu valorile lungimilor de undă a unui număr de nouă filtre, în culori corespunzătoare lungimilor de undă de: 428,465,496,533,574,619,665,726,750 m μ.

In figura de mai jos este redată curba de absorbţie a colorantului Albastru acid A.





Albastru acid A

Colorantul Albastru acid A este caracterizat de elementele curbei de absorbţie şi anume de lungimea de undă a maximului de absorbţie (λ_{max}) şi de intensitatea absorbţiei ($\lg \varepsilon$):

λ_{max} = 570 mμ şi $\lg \varepsilon$ = 1,3.

Spectrofotometrele moderne sînt spectrofotometre fotoelectrice şi permit construirea unor curbe de felul celei de mai sus punct cu punct, înregistrînd automat curba de absorbţie.

Comparînd curbele de absorbţie a mai multor coloranţi se observă că unii coloranţi prezintă mai multe maxime de absorbţie. Punctele maxime şi zonele imediat vecine formează benzi de absorbţie.

Prezenţa unei singure benzi cu extincţie pronunţată caracterizează substanţele care au culori vii, cu nuanţe pure.

Prezenţa mai multor benzi de absorbţie caracterizează culorile şterse.

Curbele de absorbţie ale diverşilor coloranţi se pot modifica sub influenţa anumitor factori, de exemplu: introducerea unui nou substituient sau schimbarea pH-ului. Modificările apărute în curbele de absorbţie corespund modificărilor structurale ale moleculei şi, deci, modificării corespunzătoare a culorii.

Dacă modificarea structurală a moleculei deplasează maximul de absorbţie în domeniul radiaţiilor cu lungimi de undă mari, aceasta corespunde închiderii sau "adîncirii" culorii şi se numeşte efect batocrom, deplasarea succesivă se face în ordinea de la galben spre roşu şi albastru iar apoi spre albastru-verde, socotit drept culoarea cea mai adîncă.

Dacă modificarea structurală a moleculei deplasează maximul de absorbţie către lungimile de undă mai mici are loc deschiderea culorii, trecerea făcîndu-se de la verde la galben,

fenomen denumit efect hipsocrom.

Factorii care provoacă cresterea intensităţii absorbţiei caracterizată prin ε au efect hiperocrom şi invers, dacă provoacă scăderea intensităţii absorbţiei au efect hipocrom.

c) Sensibilitatea spectrală a ochiului

Deşi în spectrul vizibil energia este repartizată aproximativ uniform pe întreaga gamă a radiaţiilor monocromatice, ochiul este mai sensibil pentru luminozitatea radiaţiilor de la mijlocul spectrului, apropiate de λ = 555 mμ ; aceasta este valabil numai în ceea ce priveşte reacţia celulelor "conice", aflate în retină şi care acţionează la lumină intensă. Celulele cilindrice, bastonaşele, lipsesc în aceste regiuni ale retinei de acuitate vizuală maximă. Bastonaşele intră în acţiune numai la lumina slabă (amurg), ceea ce corespunde unei sesnsibilităţi maxime pentru radiaţiile de circa 510 m μ . Bastonaşele nu pot distinge culorile, fiind sensibile la lumină şi întuneric constituie agentul vizual al nopţii. Bastonaşele retinei secretă o culoare roz, purpură retineană sau rodopsina, o proteină complexă, în care grupa prostatică este un derivat al vitaminei A.

Rodopsina îşi schimbă culoarea pînă la galben-pal, trecînd în aldehida vitaminei A. La întuneric culoarea se restabileşte necesitînd 30-40 minute pentru ca ochiul să capete capacitatea de vedere la întuneric (adaptare la întuneric). Adaptabilitatea la întuneric constă în alimentarea continuă a retinei cu vitamină A, sub forma purpurei retiniene. Cantitatea mică de vitamină A micşorează adaptabilitatea ochiului ducînd la orbirea în timpul nopţii (orbul găinii), împrejurare care foloseşte la diagnosticarea avitaminozei A.

2. Relaţiile dintre culoare şi structura chimică

Teoria culorii substanţelor organice este complexă, avînd ca obiect explicarea din punct de vedere calitativ şi cantitativ culoarea tuturor claselor de coloranţi organici, cu structuri diferite şi deseori complicate. Acumulare prin sinteză a unui număr mare de substanţe organice a făcut posibilă compararea formulelor de structură ale substanţelor incolore cu formele de structură ale substanţelor colorate, stabilindu-se empiric anumite legi chimice ale culorii, legi intersante prin felul cum pun problema şi prin terminologia introdusă.

In 1968, Greabe şi Liebermann observă că la reducerea cu hidrogen a substanţelor colorate, acestea pierd culoarea. Ei au formulat teoria că toate materiile colorante organice sînt compuşi nesaturaţi.

In 1876, Otto Witt emite ipoteza că toate hidrocarburile sînt incolore (deşi se cunoştea carotenul, o hidrocarbură de culoare galbenă), dar se pot colora prin introducerea în moleculă de grupe nesaturate, numite "cromofori" ("cromos" = culoare, "foros" = purtător): NO_2, -NO, -N=N-, $-N^+=N-$, -CH=N-, -CH=CH-, =C=O, =C=S.

Moleculele pe care se fiează cromoforii poartă numele de "cromogeni".

Acţiunea cromoforilor este amplificată de grupele "auxocrome" ("auxo" = a mări): $-NH_2$, -NHAlc, -OH, -OAlc. Grupele auxocrome conferă substanţei proprietăţi colorante (tinctoriale), adică capacitatea de a se fixa pe fibrele textile.

In 1888, Armstrong emite teoria chinoidică a culorii postulînd că toţi coloranţii organici sînt derivaţi ai chinonelor:

reducere

p-benzochinona
galbenă

hidrochinona
incoloră

După teoria lui Armstrong au urmat teorii care au dezvoltat ideile conţinute în teoria cromofor-auxocromă, care ţinea seama numai de configuraţia geometrică a moleculei, adică de diferitele structuri de valenţă posibile, fără a lua în consideraţie faptul că actul absorbţiei luminii presupune trecerea moleculei din starea ei normală (fundamentală) într-o stare excitată, caracterizată printr-o valoare mai mare a energiei.

Fizica arată că în procesul absorbţiei luminii, ca şi în reacţiile chimice, participă numai electronii de valenţă, electronii de pe stratul exterior (stratul de valenţă).

3. Structura electronică a substanţelor organice

În substanţele organice se utilizează cel mai frecvent două tipuri de legături de valenţă:

a) Legătura simplă. În combinaţiile saturate ale carbonului cele patru valenţe ale atomului de carbon sînt echivalente, cu toate că una corespunde electronilor s, iar celelalte trei electronilor p. Aceasta se datoreşte faptului că cele patru orbite ale stratului electronic exterior de la atomul de carbon se hibridizează (hibridizare sp^3). Astfel de legături simple (covalente) poartă denumirea de legături σ, iar electronii prin intermediul cărora se realizează electroni σ. Legăturile sînt orientate către vîrfurile unui tetraedru, în centrul căruia se află atomul de carbon, formînd între ele

unghiuri egale de $109^{0}28'$.

Cei doi electroni σ puşi în comun (împerechiaţi) sînt localizaţi între atomii unde se formează legătura simplă. Majoritatea sarcinii totale (egală cu 2e) afectată legăturii σ este concentrată între cei doi atomi. Norul electronic este simetric orientat faţă de dreapta care uneşte atomii. Legătura σ este lipsită de rigiditate, părţile moleculei pe care le uneşte se pot roti în jurul ei.

b) Legătura dublă. In combinaţiile nesaturate fiecare atom de carbon intră în interacţiune numai cu alţi trei atomi, deci la formarea legăturii participă numai trei electroni şi anume: un electron s şi doi electroni p, cu orbitali hibridizaţi de tip sp^2.

La fiecare atom care intră în dubla legătură rămîne disponibil un electron p, prin intermediul căruia, însă, nu se poate realiza o a doua legătură σ, deoarece un astfel de proces nu ar fi avantajos din punct de vedere energetic. Intradevăr, formarea legăturii simple necesită o cheltuială de energie egală cu 62,77 kcal/mol, pe cînd cea a dublei legături necesită 101,16 kcal/mol, de unde rezultă că prin formarea celei de a doua legături se absoarbe o energie egală cu (101,16-62,77) = 38,39 kcal/mol, deci sensibil mai mică decît cea corespunzătoare legăturii σ .

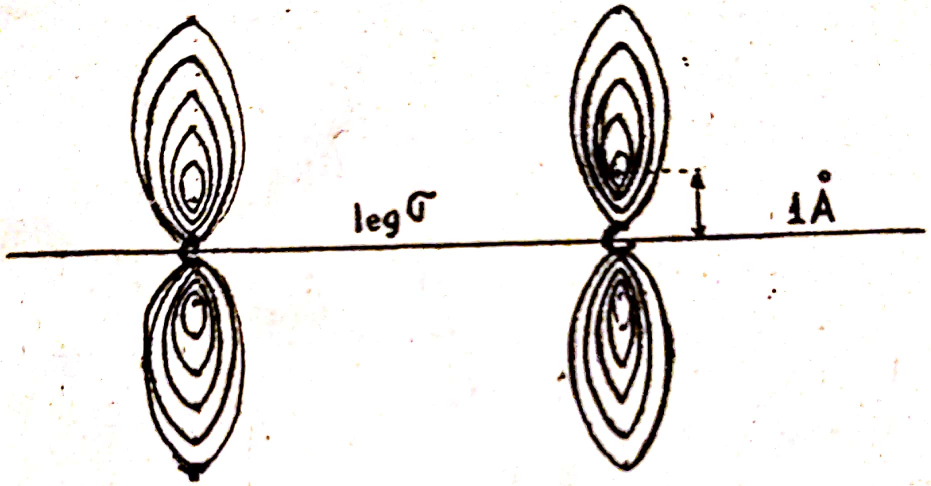
Din această cauză cea de-a doua legătură este mai puţin stabilă decît legătura simplă şi prezintă o mai mare reactivitate. Această legătură poartă denumirea de legătură π , iar electronii care participă la formarea ei, electroni π .

Prin urmare legătura dublă este formată dintr-o legătură σ şi o legătură π .

Norii electronilor π au o altă orientare faţă de dreapta care uneşte atomii de carbon şi anume fiecărui electron π

îi corespunde un nor dublu, avînd densitatea de sarcină distribuită simetric față de o dreaptă perpendiculară pe direcția legăturii σ .

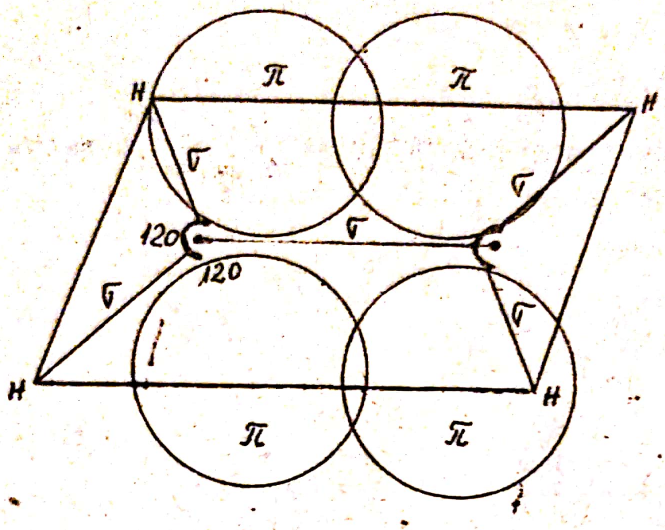
Majoritatea sarcinii se află în apropierea a două focare situate de ambele părți ale legăturii σ , la distanță egală cu aproximativ 1 Å.



In cazul etilenei toate legăturile σ (C-H, C-C) datorită hibridizării, se găsesc în același plan, avînd între ele unghiuri egale cu 120°, iar norii electronilor π sînt perpendiculari pe acest plan și se suprapun parțial:

Necesitatea suprapunerii norilor electronilor π de ambele părți ale planului moleculei conferă dublei legături rigiditate, împiedicînd rotirea diferitelor părți ale moleculei.

In cazul dublei legături, interacțiunea dintre cei doi atomi care participă la formarea ei, caracterizată prin indicele de legătură, este aproximativ de două ori mai mare decît a legătură simplă.



O altă consecință a formării dublei legături constă în scurtarea distanței dintre atomii de carbon; față de legătura simplă distanța C–C este egală cu 1,54 A°, pe cînd la legătura dublă distanță C=C este egală cu 1,32 A°.

4. Sisteme cu duble legături conjugate

In scheletul molecular al multor substanțe organice nesaturate aciclice sau ciclice se întîlnesc deseori lanțuri de atomi de carbon, la care se succed legăturile simple și duble, cunoscute sub numele de sisteme de duble legături conjugate, care prezintă o serie de proprietăți specifice.

Deoarece norii electronilor π care aparțin tuturor atomilor din componența moleculei cu duble legături conjugate se află în același plan și se suprapun, acești electroni dobîndesc posibilitatea de a părăsi atomul din care provin și de a se deplasa prin toate punctele norului electronic comun situat de ambele părți ale moleculei.

Electronii π ai sistemelor conjugate sînt, prin urmare, delocalizați și se caracterizează printr-o mobilitate ridicată.

Sub acţiunea unui cîmp electric exterior ei se pot deplasa de-a lungul moleculei. Cu cît lungimea lanţului de duble legături conjugate este mai mare cu atît acest efect se accentuează. La moleculele aromatice acest efect devine şi mai pronunţat.

O dovadă a delocalizării electronilor π din sistemele de duble legături conjugate constă în aceea că la astfel de sisteme are loc o egalizare a distanţei dintre legături. Astfel, dacă distanţele dintre legăturile simple şi duble luate izolat sînt, respectiv, egale cu 1,54 şi 1,32 A°, la butadien (CH_2=CH-CH=CH_2) ele devin egale cu 1,46 şi 1,35 A°, iar la ciclul benzenic lungimea distanţelor tuturor legăturilor simple sau duble devine egală cu 1,39 A°.

Delocalizarea electronilor π se justifică teoretic pe baza legilor mecanicii cuantice. Calculul mecano-cuantic al interferenţei undelor ψ care însoţesc electronii π din sistem, în afară de faptul că stabileşte distribuţia densităţii de sarcină în spaţiul care înconjoară molecula, duce, de asemenea, la concluzia că, energia stării electronice rezultante a moleculei trebuie să fie mai mică decît suma energiilor electronilor π luate separat.

Acest efect de stabilizare, datorit interacţiunii dintre electronii π care intră în sistemele conjugate, se verifică experimental.

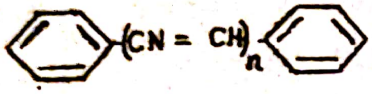
Intr-adevăr, energia obţinută prin arderea benzenului este cu 34,4 kcal mai mică decît suma energiilor necesare formării a şase legături C-H, a trei legături C-C şi a trei legături C=C existente în acest ciclu în conformitate cu formula Kekulé.

Este de reţinut, deci, că moleculele în care apare conjugarea reprezintă sisteme cărora le corespunde un singur nor al electronilor π delocalizaţi şi de mobilitate mărită, capa-

bili de a fi excitaţi de către radiaţiile cu lungimi de undă mari (cu energie mică).

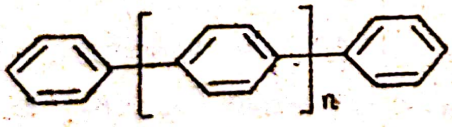
In concordanţă cu teoriile dezvoltate mai sus, în care mobilitatea electronilor creşte cu numărul de duble legături conjugate, necesitînd energii de excitare tot mai mici, cu efect batocrom tot mai pronunţat, se pot compara exemplele de mai jos:

- Creşterea lanţului de duble legături conjugate:



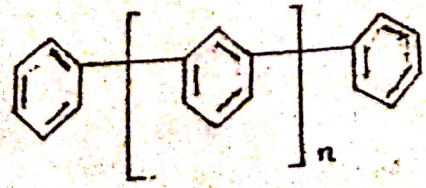
n=1, incolor, λ_{max} = 345 mμ
n=2, incolor, λ_{max} = 360 mμ
n=3, galben deschis,
n=4, galben auriu
n=5, oranj
n=6, brun-portocaliu

In cazul polifenililor, dublele legături se pot conjuga dacă nucleele benzenice sînt legate între ele prin poziţiile para, ca în cazul p-polifenililor, cînd se observă o deplasare batocromă în funcţie de numărul nucleelor benzenice, n,:



n=0, (bifenil) λ_{max} = 251,5 mμ
n=1 λ_{max} = 280 mμ
n=2 λ_{max} = 300 mμ
n=3 λ_{max} = 310 mμ
n=4 λ_{max} = 317 mμ

In cazul m-polifenililor, creşterea lui n nu porvoacă decît o creştere batocromă neglijabilă:



n-1 λ_{max} = 251,5 mμ
n=(7-12) λ_{max} = 253 mμ
n=13 λ_{max} = 254 mμ
n=14 λ_{max} = 255 mμ

Pentru suprapunerea norilor electronilor π de-a lungul întregii molecule este necesar ca moleculele aromatice să se găsească în acelaşi plan.

In moleculele dinaftilului cele două nuclee naftalenice pot roti în jurul legăturii σ ,scurtîndu-se sistemul de duble legături conjugate. Dinaftilul este incolor. In cazul perilenului, rotirea nu este posibilă, ambele nuclee benzenice se găsesc în acelaşi plan, perilenul are culoare galbenă:

dinaftil
(incolor)

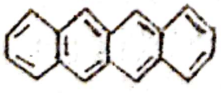
perilen
(galben)

Energia de excitare scade pe măsura creşterii numărului nucleelor benzenice condensate din molecula hidrocarburii, înregistrîndu-se un efect batocrom:

benzen λ_{max} = 255 mμ incolor

naftalină λ_{max} = 275 mμ incolor

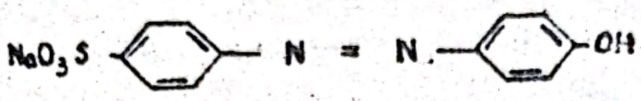
antracen λ_{max} = 370 mμ incolor

naftacen  λ_{max} = 460 mμ oranj

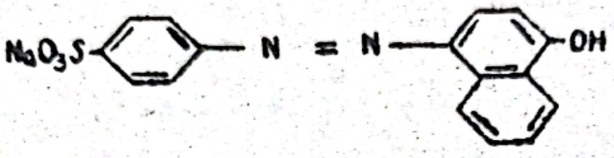
pentacen λ_{max} = 580 mμ violet

- Creşterea numărului de duble legături conjugate prin înlocuirea nucleelor aromatice simple cu nuclee condensate se

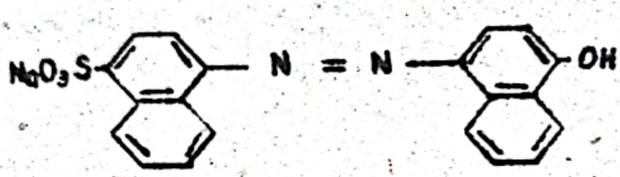
verifică în coloranții de mai jos:



galben



oranj



roșu

5. Influența diferiților factori care caracterizează structura moleculei asupra spectrului de absorbție

Spectrul de absorbție caracterizează structura substanței și energia radiațiilor capabile de a excita electronii substanțelor respective.

Dacă un corp absoarbe o radiație luminoasă înseamnă că are loc un schimb de energie de la radiație la materie.

Cantitatea de energie luminoasă (E) de lungime de undă λ absorbită într-un singur act este proporțională cu frecvența $\nu = (= c/\lambda)$:

$$E = h\nu \qquad (I)$$

h = constantă de proporționalitate fundamentală a naturii, baza teoriei cuantice (descoperită de Planck), are valoarea:
$h = 6{,}62.10^{-27}$ erg/s.

Din relația $E = h\nu$ se vede că dimensiunile lui h sînt:
[energie] [timp] .

Dacă frecvența ν se înlocuiește cu raportul c/λ se obține relația (II):

$$E = h\frac{c}{\lambda} \qquad (II)$$

Lumina cu lungimi de undă scurte constă din cuante mari de energie, iar lumina cu lungime de undă mare constă din cuante mici de energie.

Relaţia (II) exprimă cuanta de energie pentru o singură moleculă de substanţă.

Pentru N molecule aflate într-un mol-gram de substanţă, energia E este conform relaţiei (III):

$$E = \frac{N.h.c}{\lambda} \qquad \text{(III)}$$

unde: N = numărul lui Avogardo, $N = 6{,}02.10^{23}$

c = viteza luminii, $c = 3.10^{17}$ m /s

h = constanta lui Plank, $h = 6{,}62.10^{-27}$ erg/s

Introducînd valorile numerice în relaţia (III) şi transformînd energia din ergi în kcal (1 kcal = $4{,}2.10^{10}$ erg), se obţine relaţia (IV):

$$E_{kcal/mol-gram} \approx \frac{28.000}{\lambda m\mu} \qquad \text{(IV)}$$

$\lambda m\mu$ se determină experimental.

Relaţia (IV) exprimă mărimea cuantei de energie necesară pentru ca o moleculă-gram de substanţă sub acţiunea unei lumini de o anumită lungime de undă să treacă din starea fundamentală în starea excitată.

Energiile radiaţiilor care aparţin spectrului vizibil calculate după relaţia (IV) sînt cuprinse între limitele:

70 kcal/mol-g pentru λ = 400 m μ (violet)

35,5 kcal/mol-g pentru λ = 750 m μ (roşu)

Energia de excitare a electronilor σ aparţinînd legăturii C-C este egală cu 7,9 eV, de aceea banda de absorbţie corespunzătoare se află în domeniul ultraviolet ($\lambda = 155$ mμ). Din această cauză toţi compuşii saturaţi absorb în ultraviolet, sub 200 m μ şi sînt incolori.

Aproximativ în acelaşi domeniu absorb şi grupele izolate C-C ($\lambda = 195$ mμ).

Alte valori prezintă sistemul cu duble legături conjutate, ale căror electroni π fiind delocalizaţi, energia de excitare devine mult mai mică, iar banda de absorbţie se deplasează spre lungimi de undă mai mari (efect batocrom). Dacă lanţul conjugat este suficient de dezvoltat, atunci maximum-ul de absorbţie se situează în domeniul vizibil al spectrului, iar corpul devine colorat.

Lungimea lanţului de duble legături conjugate nu este singurul factor care determină absorbţia. Poziţia maximului de absorbţie este influenţată şi de alţi factori, după cum urmează:

a) <u>Influenţa substituienţilor electronodonori şi electronoacceptori</u>

Dacă la capetele sistemului de duble legături conjugate aflat în moleculă se găsesc grefaţi substituienţi donori sau

acceptori de electroni, în cele mai multe cazuri maximul benzii de absorbţie suferă deplasare batocromă, însoţită de intensificarea absorbţiei (efect hipercromic).

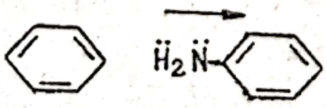
Influenţa acestor substituienţi asupra spectrului de absorbţie corespunde la două cauze:

- Grupele auxocrome -OR sau NR_2 (R = H sau un radical organic) au proprietăţi donoare de electroni. Posedă perechi de electroni p neparticipanţi (neîmperechiaţi) care, prin introducerea grupei în moleculă, se încadrează în sistemul general de duble legături conjugate determinînd o creştere a lungimii acestuia şi, deci, o micşorare corespunzătoare a energiei de excitare, care se traduce în spectru printr-o deplasare batocromă.

- Grupele cromofore: $-NO_2$, $=C=NH$, $=C=O$, au proprietăţi acceptoare de electroni, atrăgînd spre ele electronii, creînd condiţii optime apariţiei la capetele moleculei neutre a unor sarcini de semn contrar, polarizînd molecula. Polarizarea moleculei echivalează cu creşterea mobilităţii electronilor, deci un grad mai înaintat de delocalizare a acestora, fapt care determină micşorarea diferenţei dintre energiile stării fundamentale şi a celei excitate.

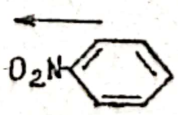
Se înţelege că efectul de polarizare se amplifică dacă la capetele moleculei se cuplează concomitent un substituient donor de electroni şi altul acceptor de electroni.

Exemple:

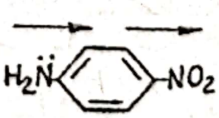


benzen λ_{max}=255 mμ

anilină λ_{max}=282 mμ



nitrobenzen λ_{max}=268 mμ



p-nitro-anilină λ_{max}=318 mμ

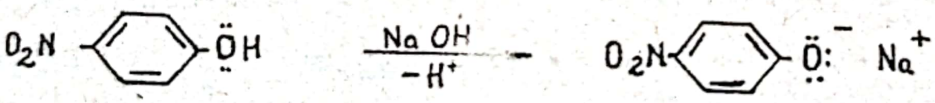
b) Influenţa pH-ului mediului

pH-ul mediului influenţează însuşirile electronodonoare sau electronoacceptoare ale substituienţilor, intensificîndu-le sau slăbindu-le prin ionizare.

- Comportarea grupelor electronodonoare

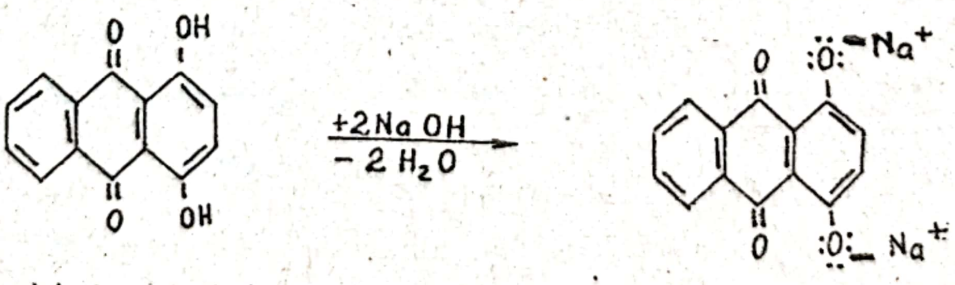
Grupa hidroxilică -OH se ionizează în mediu alcalin. La eliminarea protonului, oxigenul reţine perechea de electroni, care va participa la sistemul conjugat, avînd ca efect o deplasare batocromă:

Astfel, p-nitro-fenolul incolor, la tratare cu NaOH formează o sare de sodiu de culoare galbenă:



$\lambda max = 315\ m\mu$ $\lambda max = 400\ \mu$

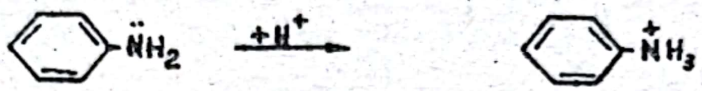
sau



chinizarină (roşie) sare(violetă)

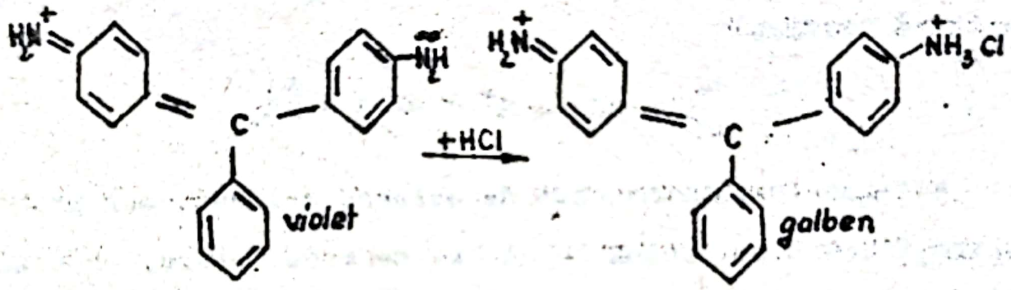
Grupa aminică $-NH_2$ ionizează în mediu acid. Aceasta constă în adiţia protonului la electronii neparticipanţi de la

atomul de azot, blocîndu-i. Prin transformarea grupei $-NH_2$ în cation cuaternar $-\overset{+}{N}H_3$, grupa aminică pierde însuşirile donoare de electroni. Deplasarea maximului benzii de absorbţie se face spre lungimi de undă mai mici (efect hipocrom):



$\lambda_{max} = 282\ m\mu$ $\lambda_{max} = 253\ m\mu$

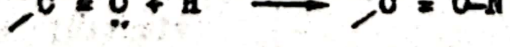
Colorantul violetul Döbner devine galben în mediu acid:



- <u>Comportarea grupelor electronoacceptoare</u>

Moleculele neutre care conţin acceptori de electroni, grupa carbonilică =C=O, grupa cetoiminică =C=NH, în mediu acid pot fixa un proton, cu una din perechile de electroni, transformîndu-se în cationi.

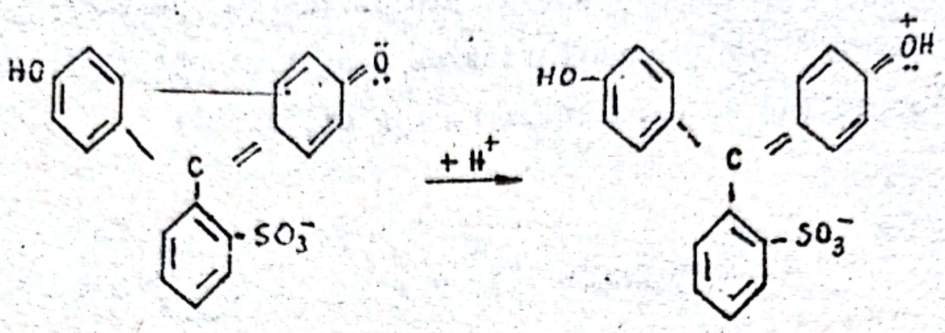
Grupa carbonilică trece în cation conform schemei:



Sarcina pozitivă care apare măreşte capacitatea acestor grupe de a atrage electronii, mobilitatea electronilor în moleculă creşte, iar energia de excitare se micşorează, maximul benzii de absorbţie se deplasează spre lungimi de undă mai mari (efect batocrom).

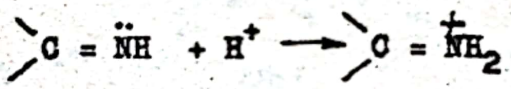
Colorantul roşu fenol este galben în mediu neutru şi re-

şu în mediu acid:

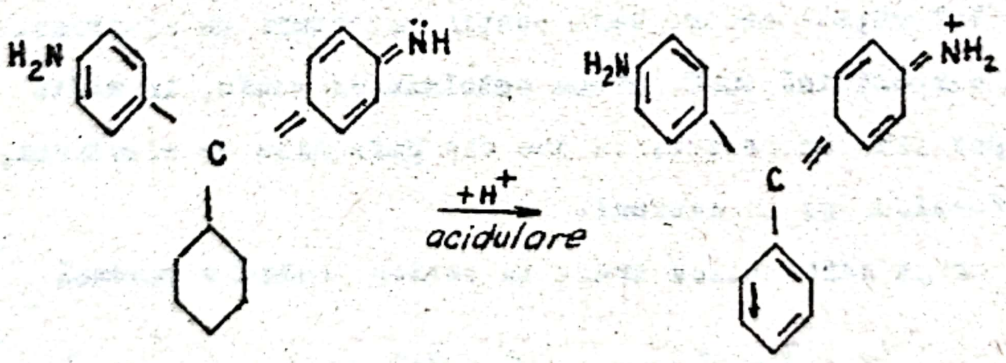


galben roşu

Grupa chinon-iminică =C=NH în mediu acid adiţionează un proton la atomul de azot. Azotul se ionizează căpătînd sarcină pozitivă (cation):



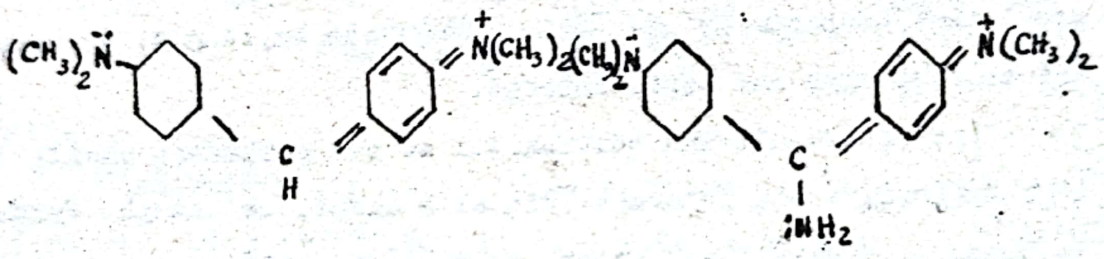
4-Amino-fuxonimina este de culoare galbenă, dar prin acidulare fixează un proton la atomul de azot iminic, trecînd în violetul Döbner



galben violetul Döbner

c) Deplasare hiposogromă, respectiv deplasarea maximului benzii de absorbţie spre lungimi de undă mai mici are loc şi în cazul cînd într-o moleculă în care deja există o grupă donoare şi alta acceptoare, între ele se introduce o nouă grupă donoare.

Perechea suplimentară de electroni care apare astfel în moleculă ecranizează parţial efectul grupei de aceeaşi polaritate, ceea ce este echivalent cu o scurtare a sistemului de duble legături conjugate. Astfel, în cazul hidrolului Michler, conjugarea se face între cele două grupe dimetilaminice, pe cînd în auramină grupa aminică donoare, micşorează sensibil conjugarea dintre cele două grupe dimetilaminice ale primei substanţe:



Hidrolul Michler
(albastru)
λ_{max} = 603 mμ

Auramina
(galben)
λ_{max} = 420 mμ

6. Teorii cu privire la spectrele de absorbţie

a) Teoria clasică a oscilaţiei sarcinii în moleculă

Lewis şi Calvin au formulat o teorie conform căreia absorbţia luminii de către coloranţii organici se produce prin excitarea în molecula acestora a unor oscilaţii electronice care se efectuează între principalele grupe polare (auxocrome) cuplate la capetele moleculei.

Ipoteza corespunde faptului că lungimea de undă corespunzătoare maximului benzii de absorbţie depinde de lungimea lanţului de duble legături conjugate, care uneşte cei doi auxocromi.

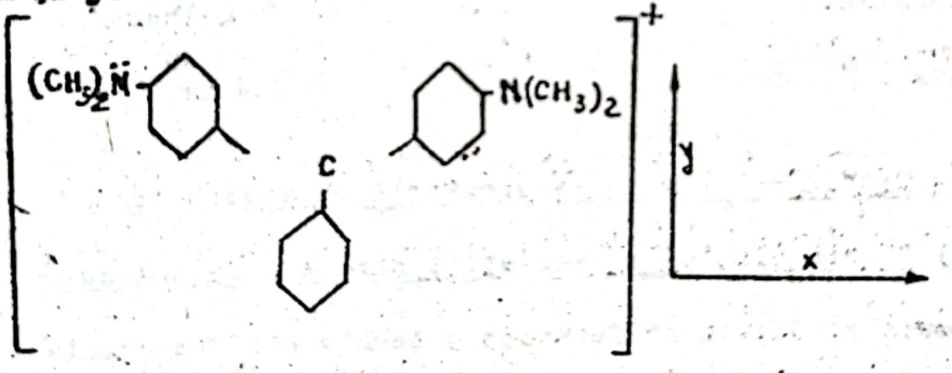
Oscilaţiile sarcinii electronice din moleculă se pun în

evidenţă cu ajutorul luminii polarizate.

Dacă oscilaţiile vectorului cîmp electric din lumina incidentă sînt paralele cu axa mare a moleculei, deci dacă cîmpul electric interacţionează cu norul electronic al moleculei pe direcţia pe care norul are lungimea cea mai mare, atunci banda de absorbţie corespunde la lungimi de undă mari şi este intensă.

Dacă oscilaţiile luminii polarizate sînt paralele cu direcţia perpendiculară la cea amintită mai înainte se obţine un efect invers: banda de absorbţie corespunde la lungimi de undă mai mici şi este mai puţin intensă.

Dacă polienele sau polifenilii se pot considera oscilatori liniari, mulţi coloranţi din alte clase, de exemplu Verdele Malachit prezintă oscilatori pe două direcţii perpendiculare x şi y.



Ionul Verdelui Malachit

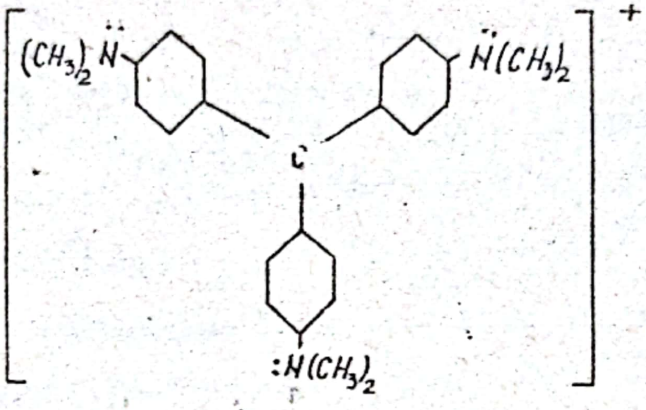
Dacă lumina incidentă este obişnuită, nepolarizată, atunci vor fi excitaţi simultan oscilatorii de pe ambele axe x şi y.

Axa x caracterizează lungimea oscilatorului dintre atomii de azot, iar axa y caracterizează lăţimea moleculei.

Verdele Malachit posedă, pe curba de absorbţie, două benzi distincte în domeniul vizibil: λ_{max} = 625 mμ pe axa x şi λ_{max} = 423 mμ pe axa y.

Ionul Cristal-Violetului are un centru de simetrie şi dă

oscilatori identici în toate direcţiile planului deoarece la conjugare participă toate cele trei grupe aminice, benzile x şi y coincid (λ_{max} = 590 mμ);



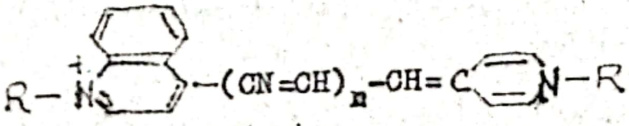
Oscilatorii din Cristal-Violet fiind mai scurţi se explică efectul hipsocrom faţă de Verdele Malachit (λ_{max} = 625 mμ)

Existenţa oscilatorilor electronici în molecula organică are, prin urmare, o bază experimentală.

După cum se cunoaşte din fizică, lungimea de undă a oscilaţiilor electrice proprii, care pot fi excitate într-un conductor, este cu atît mai mare cu cît este mai mare lungimea conductorului.

Extinzînd această analogie la oscilatorii electronici ai moleculelor coloranţilor se poate presupune că lungimea de undă absorbită trebuie să fie proporţională cu lungimea lanţului de duble legături conjugate conţinut în aceasta.

Compuşi simetrici. Faptul menţionat mai sus se verifică experimental la o serie de coloranţi simetrici, la care la capetele sistemului conjugat sînt legate grupări identice, cum sînt, de exemplu, carbocianinele:



La această serie omoloagă, pentru fiecare legătură π lungimea de undă a maximului de absorbție se deplasează batocrom cu circa 100 mμ , deci între λ_{max} și n există o dependență liniară, care se poate exprima prin formula:

$$\lambda_{max} = a \cdot n + b$$

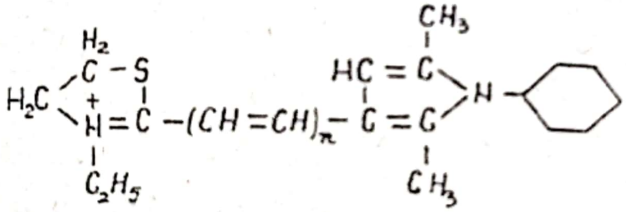
unde: a - mărimea constantă cu care crește lungimea de undă a maximului absorbției pentru fiecare n

b - parametru care indică că nu se pleacă din origine.

La astfel de compuși norul electronilor este format din electroni π delocalizați, care oscilează ca un tot unitar, la fel ca o coardă vibrantă.

Compuși asimetrici

La compușii asimetrici de tipul următor:



sau în cazul lanțurilor polienice cu formula generală:

$$H_2C{=}CH{-}(CH{=}CH)_n{-}CH{=}CH_2$$

relația care leagă λ_{max} de n este de forma:

$$\lambda_{max} = a\sqrt{n} + b$$

Relația indică că este vorba de o deplasare care tinde spre o limită, respectiv o dependență liniară a lui λ^2_{max} de numărul n de legături conținute în sistemul conjugat.

Pentru a explica faptele, Lewis presupune că la astfel de compuși fiecare pereche de electroni este localizată într-

atomii care alcătuiesc dubla legătură şi execută oscilaţii în jurul unei poziţii de echilibru.

Lanţul de duble legături conjugate din moleculă poate fi considerat ca un oscilator liniar alcătuit din n oscilatori aflaţi în fază.

Conform acestei teorii, energia h necesară ca oscilatorul să treacă din starea cu numărul cuantic egal cu zero (nivel fundamental) la starea cu numărul cuantic egal cu 1 (primul nivel excitat) se calculează (conform formulei vibratorului clasic) cu ajutorul expresiei:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{n \cdot m}}$$

deci:

$$\lambda = \frac{2\pi c}{\sqrt{\frac{K}{n \cdot m}}}$$

K - constanta forţei cvasielestice (care readuce electronii în poziţia de echilibru;

n - numărul de oscilatori egal cu cel al legăturilor π ;

m - sarcina care vibrează în fiecare dublă legătură.

Dacă în expresia scrisă pentru λ se înlocuiesc toate constantele prin K' se obţine:

$$\lambda^2 = K'n$$

Din această cauză, la compuşii asimetrici sau la polienе, spectrele de absorbţie ai termenilor succesivi dintr-o serie omoloagă, prin creşterea sistemului conjugat cu o dublă legătură se deplasează batocrom pe intervale din ce în ce mai mici, tinzînd către o limită unde începe să se suprapună:

Scanned with OKEN Scanner

De reţinut este faptul că astfel de compuşi, la care dublele legături sînt localizate, benzile de absorbţie corespund la lungimi de undă mai mici decît cele ale compuşilor asimetrici care posedă un lanţ de conjugare de aceeaşi lungime.

Aceasta confirmă ipoteza că micşorarea energiei de excitare la sistemele conjugate se datoreşte delocalizării electronilor π .

b) Teoriile cuantice ale absorbţiei

In teoriile cuantice se dă o interpretare cantitativă culorii corpurilor.

De data aceasta se iau în considerare, nu oscilaţiile sarcinilor electrice, ci, oscilaţiile funcţiilor de undă (ale electronilor cu ajutorul cărora se realizează legăturile din scheletul moleculei), care determină distribuţia densităţii de sarcină pentru starea fundamentală şi cea excitată.

Distribuţia densităţii de sarcină constituie o problemă de fizică a cărei rezolvare se caută prin mai multe metode.

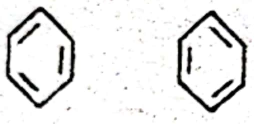
- Metoda legăturilor de valenţă localizate (metodă aproximativă) poartă şi denumirea de metoda rezonanţei sau a mezomeriei.

A fost propusă de Sklar (1937) şi dezvoltată prin lucrările lui Förster, Pauling, Slater etc.

Se pleacă de la ideea că molecula unei aceleaşi substanţe organice nesaturate poate fi reprezentată printr-o serie de

formule structurale, în care dublele legături şi sarcina electrică, în cazul cînd molecula este polară (care, după cum ştim, reprezintă factorii principali care determină conjugarea), sînt localizate în alte poziţii.

Cu cît molecula este mai complexă, cu atît varietatea acestor scheme structurale va fi mai mare. În cazul benzenului, de exemplu, sînt posibile două structuri Kekulé şi trei structuri Dewar:



structuri Kekulé

structuri Dewar

Nici una din aceste structuri nu reflectă distribuţia reală a electronilor π din moleculă. Structura reală va fi mezomeră (mezos = mijlociu), adică intermediară între toate structurile de valenţă posibile.

La o astfel de structură hibridă, caracterizată printr-o funcţie de undă Ψ, se ajunge printr-un calcul mecano-cuantic, complicat, sumînd funcţiile de undă ψ corespunzătoare fiecărei structuri în parte şi ţinînd seama de ponderea cu care intră fiecare structură în rezonanţă. Această sumare mecano-cuantică a funcţiilor de undă a primit denumirea de rezonanţă.

Ponderea fiecărei structuri specificate pentru benzen în figurile de mai sus se stabileşte tot prin calcul, ţinînd seama că structurii rezultante (mezomere) trebuie să-i corespundă o valoare minimă a energiei. Funcţia rezultantă Ψ descrie structura norului electronilor π din moleculă. Pătratul amplitudinii acestei funcţii Ψ^2 dă, pentru fiecare punct al scheletului moleculei, valoarea densităţii norului electronic,

Scanned with OKEN Scanner

iar de aici se pot trage concluzii asupra gradului de delocalizare a electronilor π și asupra mărimii momentului dipolar al moleculei.

Altfel spus ψ^2 reprezintă probabilitatea ca electronul să se afle într-un anumit punct al norului electronic care înconjoară molecula. Ea ne dă, deci, densitatea electronică.

Gradul de delocalizare se obține calculînd indicii de legătură dintre diferiți atomi ai moleculei și ținînd seama că:

- la etan: CH_3-CH_3 indicele de legătură este 1
- la etenă: $CH_2=CH_2$ indicele de legătură este 2 deoarece aici este vorba de o dublă legătură izolată, iar electronii π sînt localizați între cei doi atomi de carbon;
- la benzen indicele de legătură este 1,5 deoarece electronii π aparțin celor doi atomi vecini (sînt delocalizați).

Pe baza funcțiilor de undă se întocmesc diagramele moleculare pentru fiecare substanță în parte.

Metoda legăturilor de valență localizate permite, de asemenea, determinarea diferenței de energie dintre starea fundamentală și primul nivel excitat, iar de aici lungimea de undă λ a maximului benzii de absorbție. Ea dă rezultate satisfăcătoare mai ales pentru hidrocarburile nesaturate aciclice și aromatice, după cum rezultă din datele prezentate mai jos.

Calculul este complicat. In cazul moleculelor mai complexe, cum sînt cele ale coloranților, apar dificultăți de calcul și mai mari deoarece numărul structurilor de valență posibile de care trebuie să se țină seama devine mult mai mare.

Calculul stabilește că pe măsura creșterii conjugării, nivelele energetice ale stărilor fundamentală și excitată se

Hidrocarbura	λ max în $m\mu$	
	calculat	experimental
butadien	190	210
benzen	247	260
naftalină	268	275
antracen	365	370

apropie, din care cauză energia fotonilor absorbiți se micșorează, iar banda de absorbție se deplasează spre lungimi de undă mai mari.

- Metoda orbitalilor moleculari

A fost fundamentată de către Hückel (1937), Mulliken (1941), Jones (1945), Coulson (1947) etc. De data aceasta se presupune că fiecare electron π se mișcă pe o orbită ce înconjoară întreaga moleculă, care poate fi privită ca fiind o sumă a orbitelor atomice, fiecare dintre ele intrînd în această sumă cu o anumită pondere. Această sumă poate fi privită, de asemenea, ca o combinație liniară a orbitelor atomice. De aici și denumirea care se mai dă acestei metode: "metoda combinației liniare a orbitelor atomice". Pe orbita moleculară se pot afla cel mult doi electroni, avînd spinii antiparaleli. Fiecărui orbital îi corespunde o funcție de undă, care intră în componența funcției de undă a întregii molecule ce descrie structura norului electronilor π ai acesteia.

Rezultă, deci că, norul electronic al moleculei este alcătuit din nivele discrete.

Prin absorbția fotonilor are loc tranziția electronilor π de pe una dintre orbitele ocupate pe alta liberă corespun-

zătoare stării excitate.

De aceea spre deosebire de metoda precedentă, care permitea să se calculeze numai λ_{max} pentru lungimi de undă mari, aceasta din urmă dă posibilitatea determinării poziţiei şi pentru alte maxime de absorbţie. Astfel, pentru p-chinonă se stabilesc trei maxime de absorbţie corespunzătoare lungimilor de undă 245, 280, 435 mμ :

Ultimul maxim corespunde tranziţiei electronilor neîmperechiaţi (neparticipanţi) aflaţi pe orbitele atomului de oxigen. Calculele necesitate de această metodă nu sînt mai simple decît cele cerute de metoda rezonanţei.

Metoda electronului liber

Ţinînd seama că electronii π ai sistemelor conjugate sînt delocalizaţi, Bayliss (1952) şi Kuhn (1953) presupun că mişcarea electronilor în interiorul moleculei poate fi asemănat cu cea a electronilor liberi dintr-un conductor metalic. De aceea, această metodă de calcul a absorbţiei poartă denumirea de "model metalic".

Unda de Broglie care însoţeşte electronul π care se deplasează cu viteza v, a cărei lungime de unde $\lambda = \frac{h}{mv}$ interferează cu undele reflectate de capetele lanţului de duble legături conjugate în moleculă, iar ca rezultat ia naştere un sistem de unde staţionare astfel încît de-a lungul acestui lanţ, a cărui lungime se notează cu L, se aşează un număr întreg de n jumătăţi de lungimi de undă:

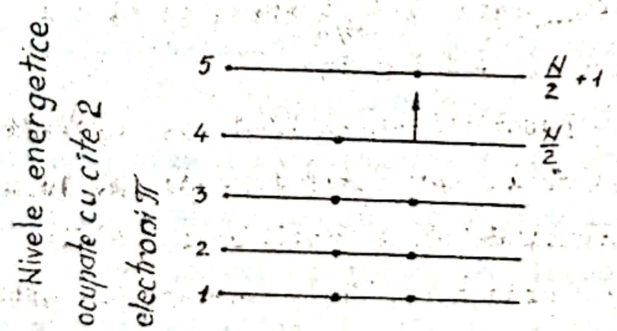
$$L = n \frac{\lambda}{2} = \frac{nh}{2mv}$$

Valorile energiei cinetice ale electronilor π din moleculă, pentru nivelele discrete, rezultă din expresia:

$$W_n = \frac{mv^2}{2} = \frac{h^2}{8mL^2} n^2$$

Conform acestei relaţii nivelele energetice ar trebui să fie din ce în ce mai distanţate, totuşi se cunoaşte că, dimpotrivă, cu creşterea lui n ele devin din ce în ce mai apropiate, tinzînd către o limită corespunzătoare energiei de ionizare (îndepărtarea unui electron). Rezultă că acest model nu se poate aplica calculului energiei nivelelor excitate superioare, corespunzătoare domeniului ultraviolet.

Conform principiului enunţat de Pauli, pe fiecare nivel se află numai cîte doi electroni, de aceea dacă numărul total de electroni π , egal cu numărul de atomi din sistemul conjugat, se notează cu N, atunci numărul de nivele energetice ocupate va fi egal cu N/2.



Prima bandă de absorbţie de la lungimi de undă mari corespune tranziţiei de pe ultimul nivel (4) ocupat N/2 pe primul nivel liber (5) (N/2+1). Această tranziţie se poate produce prin absorbţia unui foton de energie:

$$h\nu = \Delta W = W_{n+1} - W_n = \frac{h^2}{8m\,L^2} (N + 1)$$

de unde rezultă pentru lungimea de undă a maximului benzii de absorbţie expresia:

$$\lambda_{max} = \frac{hc}{\Delta W} = \frac{8mc}{h} \cdot \frac{L^2}{N+1}$$

Formula care leagă lungimea de undă a maximului de absorbţie de numărul electronilor π şi lungimea lanţului de duble legături conjugate este dată de H.Kuhn (1953):

$$\lambda_{max} = \frac{8mc}{h} \cdot \frac{L^2}{N+1}$$

unde: N - numărul electronilor π ;

L - lungimea lanţului de duble legături conjugate, în cm;

m - masa electronului;

c - viteza luminii;

h - constanta lui Planck.

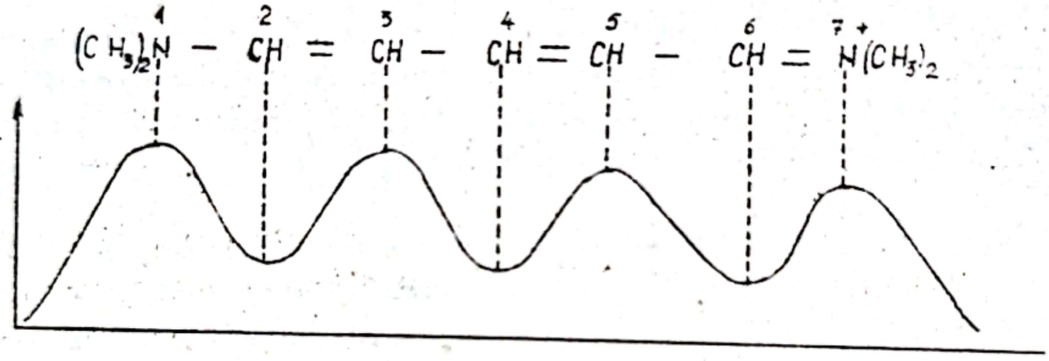
Această relaţie se aplică cu rezultate bune la coloranţii cu molecule simetrice, cum sînt carbocianinele, la care electronii π fiind delocalizaţi, se presupune că distanţele dintre atomii între care apar legăturile simple sau duble sînt aproximativ egale. Deosebirea dintre λ_{max} calculat şi cel experimental este de cîţiva $m\mu$ (20-30 $m\mu$).

La astfel de substanţe putem considera că L este proporţional cu N, iar din formula de mai sus rezultă atunci că lungimea de undă a maximului benzii de absorbţie trebuie să fie proporţională cu lungimea L a sistemului de duble legături conjugate, ceea ce se verifică experimental.

Principalul neajuns al "modelului metalic" constă în aceea că la stabilirea expresiei cu care se calculează energia diferitelor nivele (deci şi a celei cu care se obţine λ_{max}) se ţine seama numai de energia cinetică a electronului, presu-

punînd că în limitele lanţului de duble legături conjutate energia potenţială rămîne constantă. In acest caz termenul corespunzător energiei potenţiale de care ar fi trebuit să se ţină seama dispare din expresia diferenţei de energie dintre două nivele ΔW.

Această presupunere poate fi făcută în cazul moleculelor simetrice, la care delocalizarea electronilor π este înaintată, iar distanţa dintre atomii succesivi ai sistemului de conjugare au aproximativ aceeaşi valoare. Un exemplu folosit de Kuhn este un compus simetric de tip amidoniu (ion amidoniu):

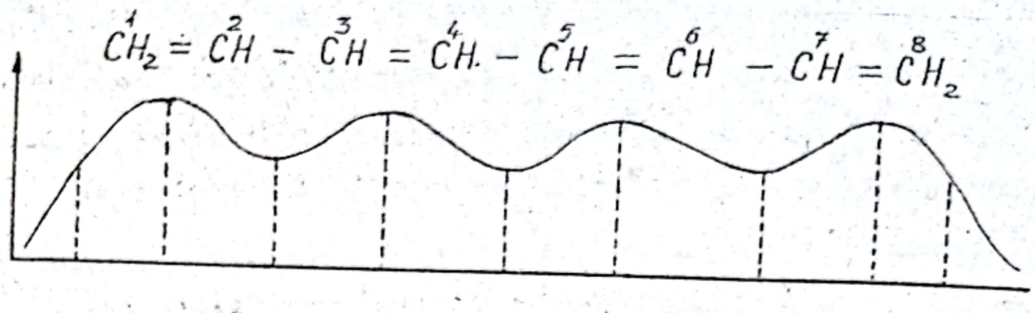


Distribuţia densităţii electronice în ionul de amidoniu

Se constată că maximul şi minimul densităţii electronice se situează în mod regulat în faţa atomilor de carbon, aceasta înseamnă că la mijlocul intervalului dintre doi atomi de carbon densitatea electronilor este constantă de-a lungul lanţului.

In cazul moleculelor asimetrice sau în cazul lanţurilor polienice reprezentate prin formula clasică la care electronii π sînt localizaţi, densitatea electronilor între doi atomi de carbon succesivi este cînd ridicată, cînd coborîtă, reprezentînd alternanţa legăturilor simple cu cele duble, însemnînd, totodată că distanţele dintre atomii succesivi nu mai sînt egale.

In cazul octatetraenului dinstribuţia densităţii electronice este redată astfel:



In acest caz, electronul în mişcarea sa va trebui să învingă barierele de potenţial care apar, deci mişcarea sa nu va fi liberă. Formula care exprimă proporţionalitatea dintre λ_{max} şi lungimea L a lanţului de conjugare nu mai este valabilă în cazul substanţelor cu moleculă asimetrică.

In acest caz, dacă se ţine seama de variaţiile de potenţial de-a lungul sistemului de conjugare, se pot face unele corecţii permiţînd a se obţine şi pe baza acestei metode concluzia că: în cazul moleculelor asimetrice sau a polienelor λ^2_{max} este proporţională cu L.

Această teorie a "modelului metalic" a dat rezultate bune în seria unor coloranţi polimetinici liniari. Dar majoritatea coloranţilor importanţi aparţin altor clase, în care dublele legături prezintă ramificaţii cu influenţe variabile.

Teoria este perfecţionată în continuare. In multe cazuri, metoda electronului liber permite calcularea factorului F, respectiv tăria oscilatorului, care caracterizează intensitatea absorbţiei:

$$F = 0{,}134\ (N + 1)$$

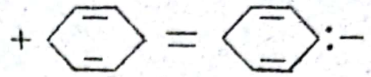
Rezultă că şi coeficientul de absorbţie trebuie să crească proporţional cu numărul de electroni π, deci cu lungimea lanţului de duble legături conjugate.

Acestea sînt bazele teoretice actuale care explică relaţiile dintre structura chimică a coloranţilor şi culoarea lor.

Dacă creşterea lanţului de duble legături conjugate duce la deplasarea spectrului de absorbţie către lungimi de undă mari (efect batocrom) există anumiţi factori care pot împiedica conjugarea, influenţînd asupra culorii compusului. Este necesar a se cunoaşte influenţa factorilor sterici şi a grupelor de izolare a conjugării, care se întîlnesc cel mai deseori la coloranţii aparţinînd la diferite clase.

7. Factori care împiedică conjugarea

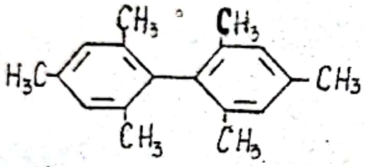
Factorii sterici. S-a arătat că înfăptuirea conjugării necesită o structură planară. Absorbția difenilului este legată de structura (I):



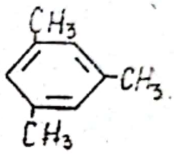
(I)

prezentă în starea de excitație a moleculei.

Prezența substituienților în poziția orto a difenilului provoacă, prin volumul lor mare, o răsucire a legăturii difenilice, astfel încît inelele benzenice vor forma plane diferite, întrerupînd sau slăbind conjugarea, în funcție de dimensiunile substituienților. Maximul de absrobție al dimesitilului (II) este foarte apropiat de cel al mesitilenei (III).

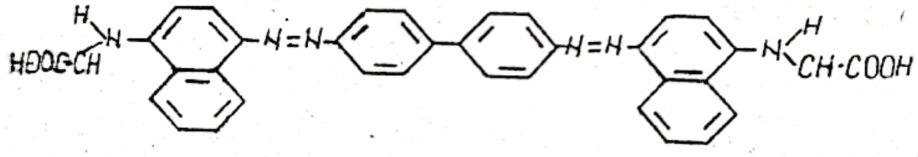


dimesitil (II)

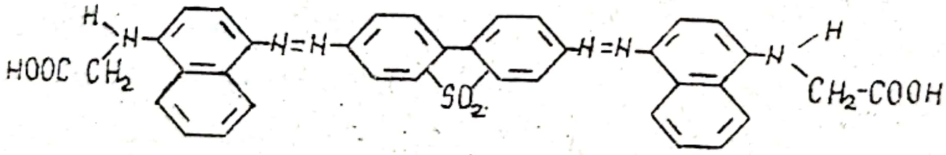


mesitilenă (III)

Rotirea posibilă în jurul legăturii simple difenilice poate fi împiedicată printr-o legătură suplimentară, avînd ca rezultat deplasarea batocromă; a se compara coloranții (IV) și (V):

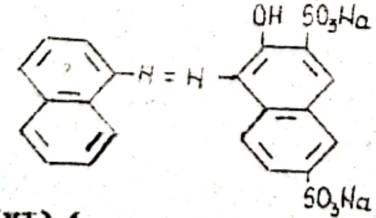


roșu (IV)

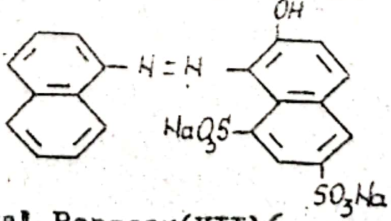


albastru (V)

Influența factorilor sterici se observă asupra coplanarității grupei azo, a se compara coloranții (VI) și (VII):

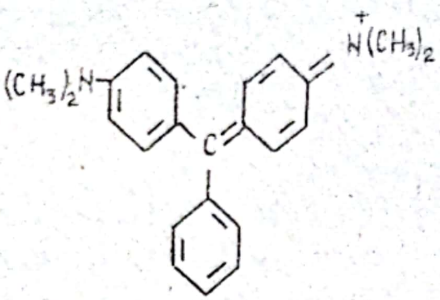


Bordo B (VI) λ_{max} = 522 mμ

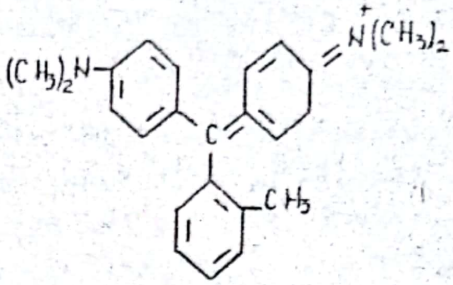


Cristal Ponseau (VII) λ_{max} = 504 mμ

La coloranții trifenil-metanici abaterea de la coplanaritate se face introducînd substituienți în poziția orto a nucleului aromatic (benzenic):



verde



albastru

b) Influenţa grupelor de izolare (de separare)

Sistemele conjugate pot fi despărţite unele de altele prin mai multe legături simple continui care apar în moleculă. Astfel de grupe sînt:

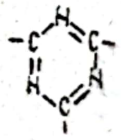
$-CH_2-$ $-SO_2-$

$-CH_2-CH_2-$ $-NH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH-$

$-O-$ $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH-$

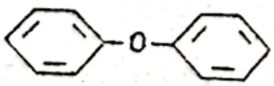
$-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$

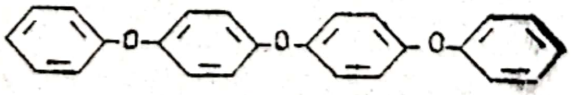
$-NH-$ $-S-$

ciclul metafenilen 

ciclul triazinic

Difenileterul şi 4,4'-difenoxi-difeni-eterul



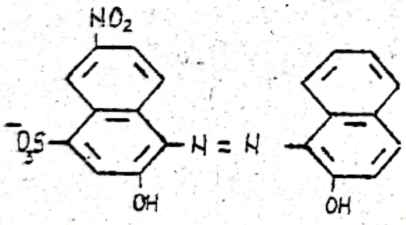


au spectrele de absorbţie apropiate din cauza izolării sistemelor conjugate de către atomii de oxigen.

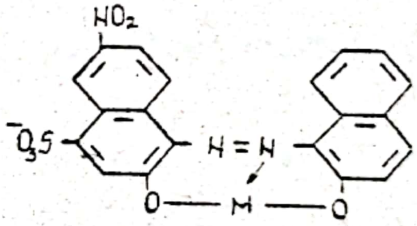
c) Coloranţii metalizabili şi culoarea

Mulţi coloranţi aparţinînd la clase diferite posedă în moleculă o grupă -OH, $-NH_2$, -COOH în poziţia orto faţă de grupa azo -N=N-, nitrozo -NO, sau grupa hidroxilică se găseşte în vecinătatea unei grupe carboxilice, chinonice sau aldehidice. Asemenea coloranţi pot forma cu unele metale complecşi, în care apar noi cicluri de cinci sau şase atomi cu o stabilitate foarte mare (chelaţi).

Metalul se leagă de cel puţin doi atomi diferiţi, dintre care cel puţin unul cedează o pereche de electroni atomului de metal (legătură coordinativă). Dacă grupele complexabile se află la mijlocul moleculei, metalul, prin electronii săi, se include în sistemul conjugat al întregii molecule, avînd ca rezultat un efect batocrom, de exemplu:

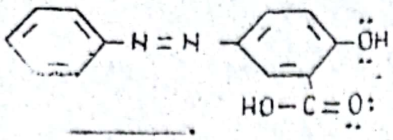


violet

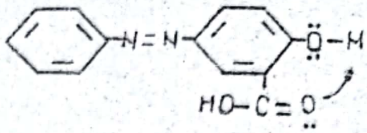


negru de crom

Dacă grupele complexibile sînt mai puţin angajate în sistemul conjugat al moleculei, ca de exemplu în cazul coloranţilor salicilici cu restul salicilic aflat la periferia moleculei, culoarea complexului nu se deosebeşte prea mult de cea a colorantului iniţial. In acest caz la formarea complexului participă numai perechea de electroni ai carbonilului, mai puţin angajaţi în conjugare cu electronii π din sistemul general:



galben



galben

In cazul complecşilor metalici ai alizarinei se observă o adîncire a culorii care corespunde cu creşterea greutăţii atomice a metalului.

II. CLASIFICAREA COLORANTILOR DE SINTEZA

Numărul coloranţilor de sinteză semnalaţi în literatură depăşeşte cifra de 500.000, dintre care circa 5.000, deci 1%, posedă suficiente calităţi tinctoriale aplicabile în diferite ramuri ale industriei, circulînd în comerţ sub circa 25.000 denumiri arbitrare, fără indicaţii asupra structurii chimice a colorantului. Firmele comerciale acordă aceluiaşi colorant mai multe denumiri.

"Colour Index" a fost primul catalog destinat unei orientări ştiinţifice în domeniul coloranţilor alcătuit în Anglia, în anul 1926, cuprinzînd 1316 coloranţi, fiecare cu un număr de ordine, formulă de structură şi indicaţii bibliografice, catalog reeditat în 1956. Noua ediţie cuprinde 5.000 coloranţi şi este considerată ca o lucrare fundamentală în acest domeniu. Suplimentul de completări a apărut în 1963.

In volumul III al lucrării sînt redate formulele coloranţilor clasificaţi după structura chimică.

"Farbstofftabellen" - catalog german editat sub conducerea lui G.Schultz, cu ultimele completări în 1937, conţine date

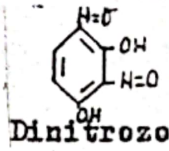
despre structură,modul de obţinere şi bibliografia pentru un număr de 1364 coloranţi.

Clasificarea coloranţilor se face fie după asemănări structurale,criteriul de bază fiind grupele cromofore,clasificare utilă în sectorul fabricării coloranţilor,sau clasificarea tinctorială utilă în sectorul aplicării coloranţilor,clasificare care ţine seama atît de structura chimică a colorantului,cît şi de structura chimică a substanţei care constituie materialul de vopsit (substrat).

1. Clasificarea coloranţilor după structura chimică

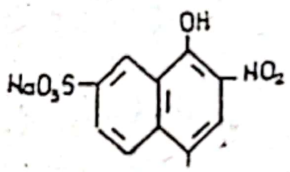
Coloranţii care posedă aceeaşi grupă cromoforă ca şi alte elemente structurale comune(scheletul moleculei)se unesc în aceeaşi clasă.Coloranţii din aceeaşi clasă se sintetizează printr-o succesiune de procese asemănătoare,permiţînd a se fabrica în instalaţii comune sau puţin modificate.Se disting următoarele clase:

Coloranţi nitrozici



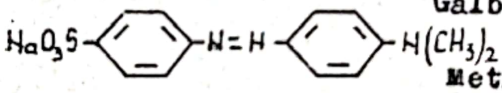
Dinitrozo-rezorcina

Coloranţi nitrici



Galben-naftol S

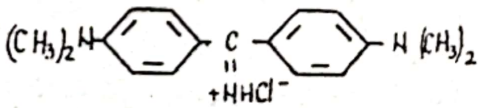
Coloranţi azoici

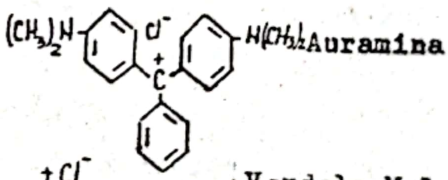


Metiloranj

Coloranţi difenilmetanici

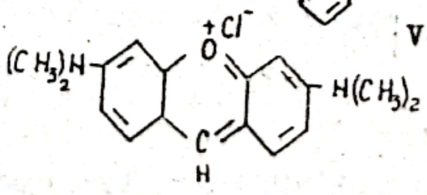
Coloranţi trifenilmetanici





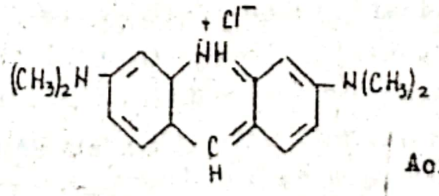
Auramina

Coloranţi xantenici



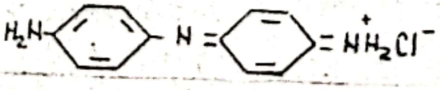
Verdele Malachit

Coloranţi acridinici



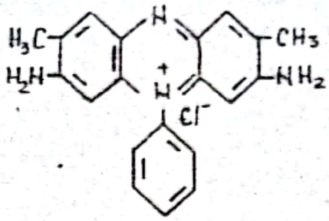
Pironina G

Coloranţi chinoniminici

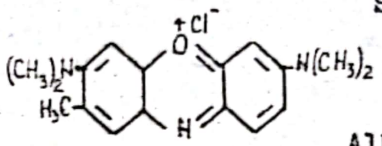


Acridinoranj NO

Coloranţi azinici

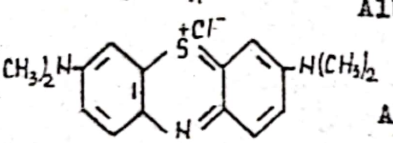


Albastrufenilen



Safranina T

Coloranţi oxazinici

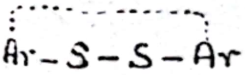


Albastru Capri

Coloranţi tiazinici

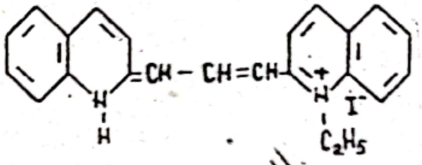
Albastru metilen

Coloranţi de sulf

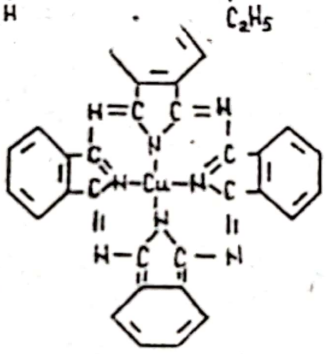


Formula disulfidică (generală)

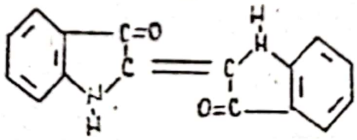
Coloranţi metinici



Coloranţi ftalocianinici



Pinacianol

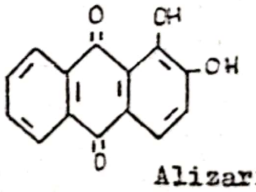


Albastru Mono-astral solid BS

Coloranţi indigoizi

Indigoul albastru

Coloranţi antrachinonici



Alizarina

2. <u>Clasificarea coloranţilor după însuşirile tinctoriale</u>

După cum asemănările structurale ale coloranţilor permit fabricarea lor în instalaţii comune, tot aşa structura chimică a fibrelor textile(substrat) determină afinitatea pentru coloranţii(strat) cu o anumită structură chimică,dînd posibilitatea organizării unor procese de vopsire comune.

Apa fiind mediul de vopsire folosit în practică, ca de-

termină, în mare măsură, procedeul de vopsire.

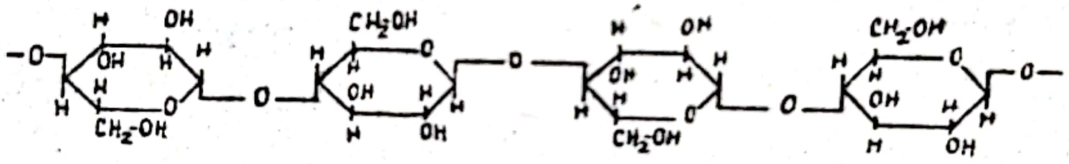
Dacă fibra este hidrofilă, atunci după natura sa se aleg coloranţii din anumite clase care în soluţie apoasă udă fibra şi se fixează de ea, imprimîndu-i culoare.

Dacă fibrele sînt hidrofobe, coloranţii solubili în apă nu se pot fixa de fibră, fiind respinşi odată cu apa.

După structura chimică fibrele aparţin mai multor clase.

a) Fibrele hidrofile sînt fibrele naturale şi cele naturale regenerate (viscoza, mătasea cupro-amoniacală). Fibrele naturale sînt de origine vegetală şi animală.

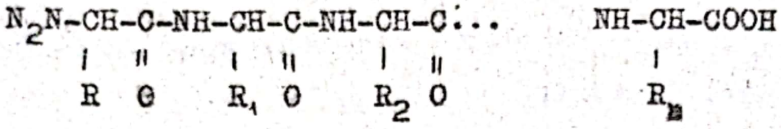
- Fibrele vegetale de bumbac, in, cînepă, iută sau celuloză regenerată (viscoza, mătasea cupro-amoniacală) sînt constituite din macromolecule de celuloză:



Diferitele categorii de fibre celulozice se deosebesc prin numărul de resturi de glucoză, respectiv gradul de polimerizare foarte variabil (3.000-12.000), acesta fiind mai mic la celuloza regenerată (vîscoza 250-400, mătasea cupro-amoniacală 400-500). Pentru fixarea coloranţilor un rol hotărîtor au grupele -OH prezente în moleculă care imprimă şi caracterul hidrofil).

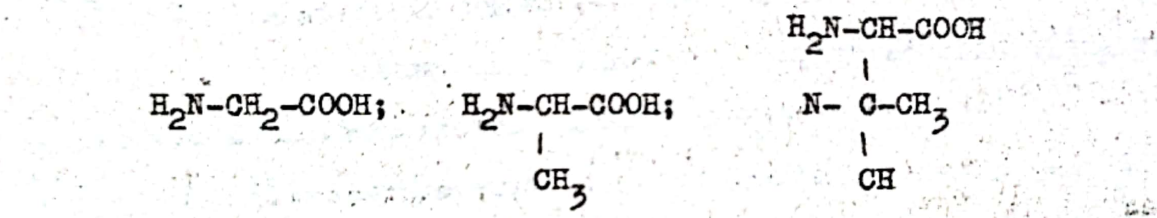
- Fibrele animale sînt lîna, mătasea naturală, pielea şi fibrele pe bază de cazeină (Lanital), cu structură proteinică. Proteinele fibroase constau din catene polipeptidice helicoida-

le. Catenele polipeptidice sînt formate din resturi de α -aminoacizi, unite prin legături peptidice -CO-NH-:



Grupele hidrofile proteinice sînt: $-NH_2$ și -COOH marginale, dar și grupele -OH.

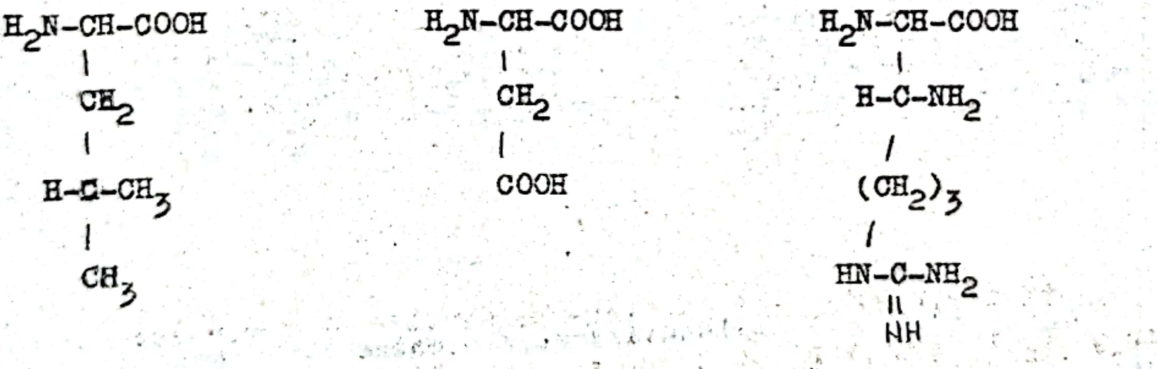
Principalii aminoacizi care formează catenele polipeptidice din lînă și mătasea naturală sînt:



Ac.aminoacetic (Glicocol)

Ac. α -aminopropionic(Alanina)

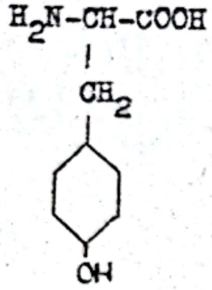
Ac. α -aminoizovalerianic (Valină)



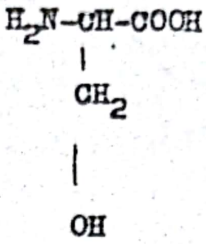
Ac. α -aminoizocapronic; (Leucina)

Ac.aminosuccinic; (ac.asparagic)

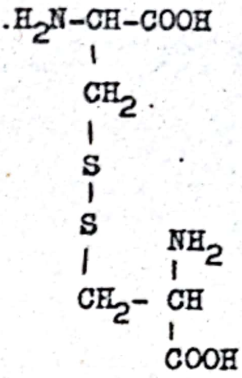
Ac. δ -guanidino- α -aminovalerianic (Arginina)



Ac. β -(p-hidrozifenil). α -aminopropionic(Tirosina)



Ac. α -amino- β hidroxi propionic(Serina)

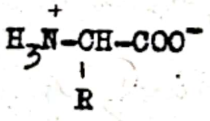


Ac. α -amino-β -tiopropionic (Cistina)

Aminoacizii sînt amfoteri,formează săruri şi cu acizii (de exemplu cu coloranţi acizi)şi cu bazele(coloranţi bazici).Glicocolul formează cu acid clorhidric un clorhidrat:

iar cu hidroxid de sodiu o sare de sodiu:

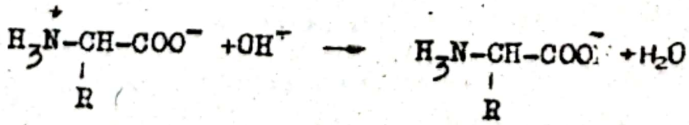
In soluţie apoasă aminoacizii disociază formînd ioni bipolari (amfioni), rezultaţi din neutralizarea reciprocă a grupei aminice cu grupa carboxilică



amfion

Amfionul se comportă diferit în funcţie de pH-ul mediului:

- în mediu acid se comportă ca un cation, sub acţiunea curentului electric migrează spre catod:



- în mediu bazic se comportă ca un anion, migrează spre anod:

$$H_3\overset{+}{N}-\underset{\underset{R}{|}}{CH}-COO^- + OH^- \longrightarrow H_2N-\underset{\underset{R}{|}}{CH}-COO^- + H_2O$$

La un anumit pH disociaţia acidă a aminoacidului este egală cu disociaţia bazică, nu se produce migrare nici la anod, nici la catod, pH-ul respectiv fiind denumit punct izoelectric (pentru glicocol pH = 6,1). Caracterul neutru, acid sau bazic al proteinei depinde de structura catenei laterale R, care poate fi neutră sau poate avea grupă carboxilică sau grupă aminică.

Fibrele semisintetice (vioceza, mătasea cupro-amoniacală sau fibrele proteinice pe bază de caseină îşi păstrează caracterul hidrofil.

b) Fibrele hidrofobe

Mătasea acetat are la bază scheletul celulozic, numai că grupele hidroxilice hidrofile sînt blocate prin acetilare, conferind fibrei caracter hidrofob, neputîndu-se vopsi cu coloranţi solubili în apă.

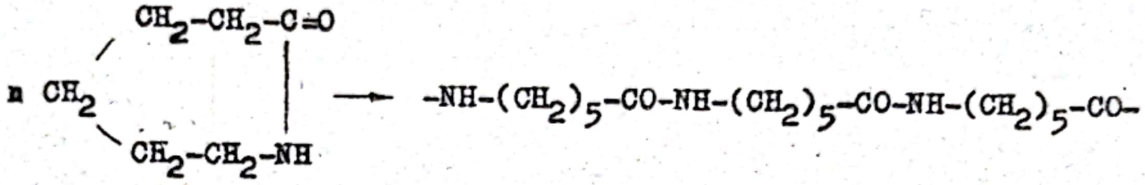
Fibrele sintetice deşi în majoritate pleacă de la substanţe care posedă grupe hidrofile, în procesele de policondensare sau polimerizare acestea se recombină între ele pierzîndu-şi însuşirile iniţiale, rezultînd fibre hidrofobe. Fibrele sintetice au suprafaţa compactă, sticloasă, nepermiţînd colorantului să pătrundă printre lanţurile macromoleculare. Vopsirea se face de multe ori la temperatură ridicată, care măreşte spaţiile existente în fibră. Cele mai importante fibre sintetice sînt:

Fibre poliamidice

Fibrele de tip Nylon se obţin prin policondensarea acidului adipic cu 1,6-hexan-diamina, rezultînd macromolecule de forma:

$$-OC(CH_2)_4-CO-NH(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_4-CO-NH-(CH_2)_6-NH-$$

Fibrele de tip Perlon (Relon) se obţin prin polimerizarea caprolactamei:



Poliamidele se aseamănă cu lîna şi mătasea prin legăturile peptidice -CO-NH, dar se deosebesc prin lipsa grupelor NH_2 şi COOH de-a lungul lanţului catenar, găsindu-se numai la capătul catenei. La fibrele Nylon şi Relon grupele NH_2 marginele permit vopsirea lor cu coloranţi acizi.

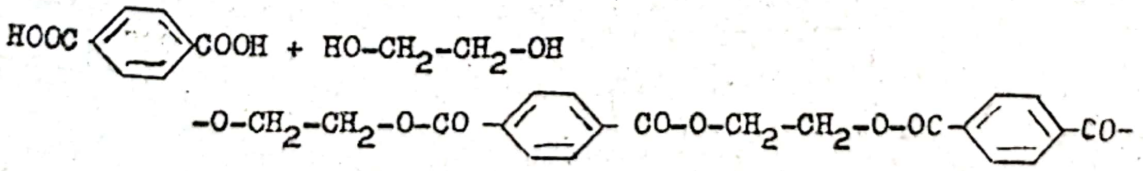
Fibre poliuretanice

Perlon U se obţine prin policondensarea 1,4-butan-diolului cu 1,6-hexametilendiizocianat ($O=C=N(CH_2)_6-N=C=O$):

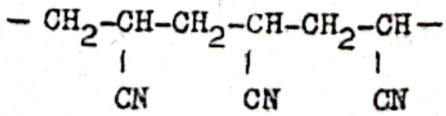
$$-NH-CO-O-(CH_2)_4-O-OC-NH-(CH_2)_6NH-CO-O-(CH_2)_4-O-OC-NH-$$

Fibre poliesterice

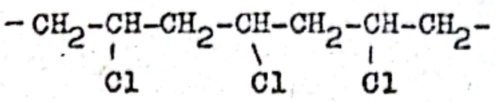
Polietilentereftalatul (Terom, Terilen, Tergal) se obţine prin esterificarea acidului tereftalic cu etilen glicol:



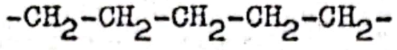
Fibre poliacrilonitrilice (Melana, Orlon, Dralon), se obţin prin polimerizarea acrilonitrilului (cianura de vinil $CH_2=CH-CN$):



Fibre polivinilclorură



Fibre polietilenice



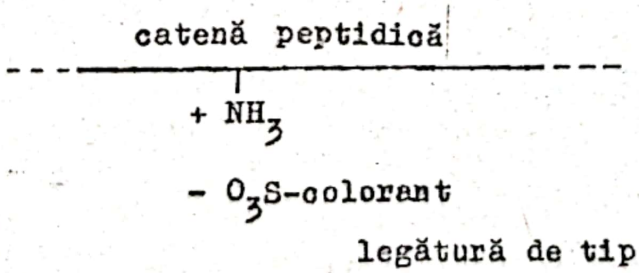
din punct de vedere tinctorial se caracterizează prin hidrofobie.

Clasificarea tinctorială a coloranţilor ţine seama, în primul rînd, de solubilitatea şi insolubilitatea lor în apă.

3. Coloranţi solubili în apă

In această clasă se grupează coloranţii ionizabili anionici şi cationici.

a) Coloranţii anionici (coloranţi acizi) posedă în moleculă o grupă acidă sulfonică $-SO_3H$ sau carboxilică -COOH. Asemenea coloranţi vopsesc fibrele proteinice lîna, mătasea şi fibrele poliamidice care conţin grupe aminice libere. Mecanismul fixării colorantului constă în formarea sării între grupa $-NH_2$ a proteinelor şi poliamidelor şi grupa acidă a colorantului, după scheme:



legătură de tip sare

Vopsirea se face în mediu acid. Coloranţii livraţi sub formă de sare de sodiu solubilă, în mediu acid, grupa sulfonică se eliberează din sarea de sodiu, formînd între fibră şi colorant o legătură de tip sare.

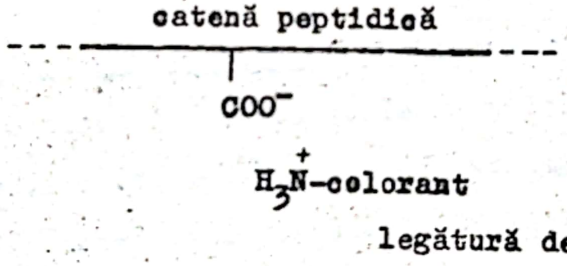
In clasificarea chimică a coloranţilor, coloranţii anio-

nici se întîlnesc în clasele de coloranţi azoici şi antrachinonici, printre cei mai valoroşi ca frumuseţe şi rezistenţă, apoi în clasele de coloranţi trifenilmetanici, oxazinici, azinici, tiazinici ş.a.

Vopsirea lînii are loc la temperatura de circa 100°C, a mătăsii la 60-80°C, pînă la epuizarea (decolorarea) băii.

Din clasa coloranţilor anionici fac parte şi coloranţii substantivi (direcţi) deoarece posedă grupe sulfonice capabile de a forma cu grupele bazice proteinice legături de tip salin.

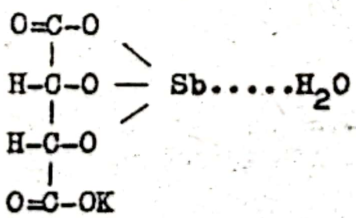
b) <u>Coloranţi cationici</u> (coloranţi bazici) - posedă în moleculă grupe bazice $-NH_2$. Fixarea coloranţilor bazici pe fibrele proteinice se face tot prin legături de tip sare, între grupa bazică $-NH_2$ a colorantului şi grupa acidă -COOH a fibrei, conform schemei:



legătură de tip sare

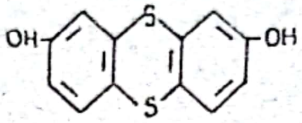
Vopsirea lînii şi mătăsii cu coloranţi bazici se face din baie slab acidă.

Fibrele celulozice neutre nu pot forma legături sare cu coloranţii bazici. Vopsirea bumbacului cu coloranţi bazici se face prin intermediul unor substanţe auxiliare, punţi de legătură, numite mordanţi. Bumbacul se tratează cu tanin, apoi cu emetic (tartrat dublu de potasiu şi antimonil),



care fixează mai bine taninul de fibră. După mordantare şi spălare fibra se introduce în baia colorantului bazic, slab acidulată.

Mordantarea poate avea loc într-o singură operaţie folosind dihidroxitiantrenul (Katanol):



cu mare substantivitate faţă de fibra celulozică, fixînd apoi colorantul.

In clasificarea chimică a coloranţilor, coloranţii cationici se întîlnesc în clasele de coloranţi di-şi tri-fenilmetanici, xantenici, acridinici, azinici, oxazinici, tiazinici, coloranţi azoici.

c) Coloranţi metalizabili sau coloranţi cu mordanţi

Structura chimică a anumitor coloranţi permite formarea de complecşi sau lacuri cu anumite metale: crom, aluminiu, fier.

Coloranţii metalizabili (cromatabili) pentru lînă sînt coloranţi acizi, majoritatea azoici, care se fixează pe lînă prin legături de tip sare. Formarea complexului metalic se face în prezenţa unei soluţii de bicromat şi a unui acid (sulfuric, formic, lactic).

Cromarea prealabilă necesită două băi diferite, în prima baie fibra se tratează cu soluţie de bicromat, apoi este trecută în a doua baie, care conţine colorantul.

Cromare ulterioară constă în vopsirea lînii în mediu acid, apoi în aceeaşi baie se tratează cu soluţia de bicromat de sodiu sau potasiu.

Coloranţii premetalizaţi conţin metalul în moleculă, sînt

coloranţi acizi, vopsind lîna în mediu puternic acid.

Coloranţii metalizabili pentru bumbac nu au afinitate pentru fibrele celulozice. Se pot fixa împreună cu mordantul (săruri de aluminiu, fier, crom), la temperatură mai ridicată, formînd complecşi colorati fixaţi de fibrele celulozice. Asemenea coloranţi fac parte din grupa alizarinei, a nitrozo-fenolilor şi din alte clase.

Coloranţii reactivi sînt coloranţi solubili în apă, care se fixează de fibrele textile prin legături covalente.

4. Coloranţi insolubili în apă

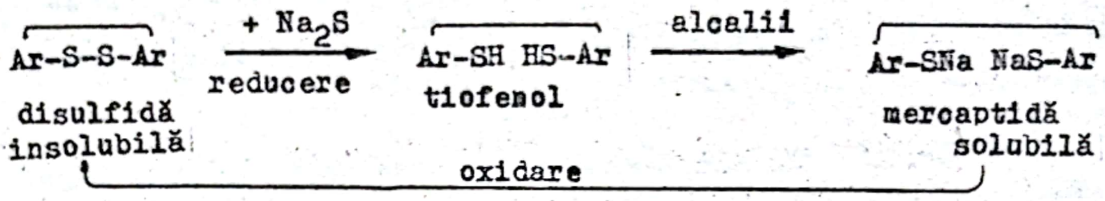
După structura chimică, coloranţii insolubili se întîlnesc în cele mai variate clase. Utilizările lor sînt importante în multe domenii de aplicare: vopsitorie, imprimerie, pictură, în industriile de hîrtie, cauciuc, mase plastice, a fibrelor artificiale şi sintetice etc.

Coloranţi insolubili utilizaţi în vopsitorie:

a) Coloranţii de cadă aparţin claselor de coloranţi indigoizi şi antrachinonici. Pentru a-i solubiliza se tratează cu o soluţie reducătoare (hidrosulfit de sodiu) în prezenţa hidroxidului de sodiu), care transformă grupele carbonilice în grupe hidroxilice sodate, colorantul trece în leucoderivat sodat, solubil în apă. Soluţia leucoderivatului poartă numele de "cadă", posedă substantivitate pentru fibrele celulozice şi proteinice. După vospirea în cadă, de obicei de altă culoare, prin expunerea materialului la aer colorantul se reoxidează, căpătînd culoarea iniţială. Vopsirile cu coloranţii de cadă sînt printre cele mai rezistente la spălare şi lumină, care se pot obţine pe bumbac.

b) Coloranţii de sulf sînt substanţe insolubile în apă şi solvenţi organici. Prin tratare cu soluţie de sulfură de

sodiu (şi alţi reducători), în mediu alcalin, se reduc la coloranţi solubili în apă, căpătînd afinitate, îndeosebi, pentru fibrele celulozice. Fibra vopsită în aceste condiţii, prin expunerea la aer, permite reoxidarea colorantului la forma sa iniţială insolubilă, conform schemelor:



Vopsirile cu coloranţi de sulf sînt rezistente la spălare şi lumină.

e) Coloranţi insolubili formaţi pe substrat. Dacă sînt coloranţi azoici se numesc şi coloranţi de developare sau de gheaţă. In acest caz fibrele celulozice se impregnează cu o componentă de cuplare de tip Azonaftol, apoi se introduce în soluţia unei sări de diazoniu, răcită cu gheaţă. Colorantul insolubil (lipsit de grupe solubilizante) se formează direct pe fibra celulozică, dînd vopsiri excepţional de rezistente faţă de apă, lumină, clor.

Ftalocianinele, coloranţi albaştri şi verzi, se pot developa direct pe fibre. Ftalocianinele solubilizate prin introducerea grupelor cuaternare de amoniu impregnează fibrele celulozice în flote acide, după care materialul textil este tratat alcalin, rezultînd pe fibră un pigment insolubil.

d) Coloranţi de oxidare

Anumite amine, amino-fenol sau fenoli aromatici aplicaţi pe diferite substrate şi supuşi oxidării suferă transformări complexe, ducînd la coloranţi insolubili, formaţi direct pe substrat. Asemenea coloranţi se utilizează la vopsirea blănurilor, penelor, părului.

e) Coloranţi de dispersie sau plastosolubili

Sînt coloranţi insolubili în apă, dar pot fi aduşi în apă sub formă fin dispersată. Coloranţii de dispersie sînt folosiţi la vopsirea fibrelor sintetice hidrofobe, ca mătasea acetat, Nylon, Perlon U, Terom, Orlon etc. Vopsirea cu coloranţi plastosolubili constă în solvirea colorantului de către fibra care se vopseşte.

f) Pigmenţi şi lacuri

Pigmenţii sînt substanţele colorate insolubile în apă din cauza lipsei grupelor solubilizante.

Lacurile sînt sărurile de calciu sau bariu insolubile ale unor coloranţi acizi solubili. Lacuri se numesc şi sărurile cu alte metale ale unor coloranţi antrachinonici sau complecşi pe care-i formează mulţi coloranţi bazici cu acidul wolfram—molibden-fosfor (Lacuri Fanal).

g) Coloranţi solubili în grăsimi şi spirt

Asemenea coloranţi sînt insolubili în apă. Se utilizează la fabricarea cremelor de ghete, a benzilor pentru maşinile de scris, a pomezilor ş.a.

5. Nomenclatura coloranţilor

Denumirile comerciale ale coloranţilor se dau fără existenţa unor reguli, de aceea o sistematizare a lor nu este posibilă, deoarece nu dau nici o indicaţie asupra structurii.

In multe cazuri denumirile comerciale dau indicaţii asupra domeniului de aplicare, asupra nuanţei culorii, rezistenţei vopsirilor, natura fibrei pe care se aplică etc.

Coloranţii fabricaţi în R.S.România poartă denumiri legate de utilizarea lor.

Dicorel indică coloranţi direcţi, rezistenţi la lumină;

Colacid - coloranţi acizi, Solacva-coloranţi de sulf solubili în apă, Relacid pentru relon, în baie acidă; Melanil - pentru melană; Relacrom - coloranţi cromatabili pentru Relon; Romaderm - coloranţi pentru piele etc.

La denumirile comerciale se alătură, în multe cazuri, cifre şi litere sugerînd nuanţa colorantului.

L indică rezistenţa la lumină; A, G, R indică gradul nuanţelor de albastru, galben sau roşu pe care le prezintă colorantul.

Colorantul Brun direct rezistent LMR indică un colorant maron-roşcat, rezistent la lumină.

Cifrele din faţa literelor indică gradul de rezistenţă sau al nuanţei. L indică o soliditate potrivită la lumină, LL sau 2L - o rezistenţă la lumină mai accentuată.

A indică nuanţa albastră, 2A...8A indică gradul nuanţării în albastru.

6. Noţiuni despre imprimarea ţesăturilor

Imprimarea ţesăturilor constă în aplicarea desenelor colorate pe un suport textil, de bumbac, lînă sau mătase. După natura procesului se deosebesc:

a) Imprimarea obişnuită - foloseşte o pastă formată din coloranţi şi diferite gume care se introduce în şanţurile desenate pe valţuri. Folosind mai multe valţuri se pot imprima mai multe culori, pe acelaşi material textil.

Fixarea colorantului şi îndepărtarea gumelor se face prin vaporizare, spălare şi mai departe se trece la apretură şi alte operaţii necesare de finisare.

b) Imprimare cu rongalit. Materialul vopsit, de exemplu în albastru trece peste valţul care în desenul săpat conţine un amestec reducător ($Na_2S_2O_4$ + NaOH) sau rongalit (hidroximetan-

sulfinat de sodiu $CH_2(OH)(SO_2Na)$). Părţile reduse ale colorantului apar albe pe cîmp albastru, aceasta este procedeul de "ronjare în alb".

Dacă materialul este vopsit cu un amestec de doi coloranţi, dintre care unul nu se reduce, de exemplu roşul, apar desene roşii pe cîmp albastru, procedeul se numeşte "ronjare colorată".

e) Imprimare cu rezerve. Pe ţesătură se aplică desene cu materiale impermeabile pentru soluţia colorantului. După vopsire, materialele impermeabile se înlătură.

d) Imprimare prin formarea colorantului pe fibră - se face cu coloranţi de developare de tip Azonaftol sau coloranţi de oxidare (negru de anilină).

7. Rezistenţele la voprire ale coloranţilor organici

Stabilirea metodelor de control a calităţii coloranţilor prezintă interes pe plan mondial. Oficiul de stat pentru standarde din R.S.România este membru în Organizaţia Internaţională de Standarde - I.S.O. -, participînd la stabilirea metodelor unice de caracterizare a calităţii coloranţilor.

Factorii care acţionează asupra rezistenţei coloranţilor pe materialul vopsit sînt numeroşi: lumină, intemperii, spălare, săpun, călcat, transpiraţie etc. Metodele adoptate în standarde nu apreciază comportarea materialului vopsit la suma acestor influenţe, ci determină rezistenţa colorantului faţă de un singur factor.

Metoda trebuie să fie uşor de executat, reproductibilă în orice laborator de pe glob şi reprezentativă. De exemplu, rezistenţa la lumină determinată cu lampa xenon să corespundă cu rezistenţa practică obţinută la purtare a aceluiaşi material textil.

Rezistența colorantului poate fi influențată de structura suportului textil, de condițiile aplicate la vopsire etc.

Rezultatul încercărilor este caracterizat vizual, cifrele care indică rezistența au valori relative, între două determinări paralele se admite o diferență valorică de ± 0,5.

Majoritatea determinărilor se fac în mediu umed. Probele vopsite se căptușesc cu probe albe și se determină gradul schimbării intensității culorii a probei vopsite (de analizat) și gradul de cedare pe materialul alb. Rezultatul se apreciază vizual, cu ajutorul scărilor de gri.

Rezistența la lumină și intemperii se caracterizează cu scara de albastru.

a) Scările de gri și de albastru. Determinarea rezistențelor față de lumină.

- Scara de gri este de două feluri (STAS 5658-57):

Scara de gri pentru evaluarea modificării culorii se compune din cinci perechi de benzi, fiecare oferind un contrast de intensități gri diferit, numerotate de la 1 la 5. Contrastul cel mai mic corespunde vopsirii celei mai rezistente, este numerotat cu 5 și este format din două vopsiri etalon identice, de culoare gri neutră, așezate una lîngă alta, cu grad de reflecție 12 ± 1%.

Etaloanele de la 4 la 1 sînt formate din același etalon numerotat cu 5 și dintr-o vopsire în gri din ce în ce mai deschisă, încît creează contraste în progresie geometrică, de la 4 către 1.

Pentru evaluarea cedării colorantului pe materialul nevopsit scara de gri este alcătuită din cinci contraste rezultate dintr-o vopsire gri și din materialul nevopsit, care sînt numerotate de la 1 la 5. Contrastul cel mai mic corespun-

de vopsirii celei mai rezistente, este notat cu 5 şi este format din două ţesături albe identice, aşezate una lîngă alta, cu grad de reflecţie minimum 85%.

Etaloanele de la 4 la 1 sînt formate din aceeaşi ţesătură albă, de referinţă, şi din vopsiri gri neutru din ce în ce mai închise, crescînd de la 4 către 1 în progresie geometrică.

- Scara de albastru. Determinarea rezistenţei la lumina zilei (STAS 5706-57) foloseşte pentru comparaţie scara de etaloane albastre. Etaloanele constau din 8 benzi de lînă vopsite în culoare albastră cu 8 coloranţi diferiţi, cu rezistenţe diferite. Prima bandă numerotată cu 1 este vopsită cu colorantul care are rezistenţa cea mai mică. Benzile următoare sînt vopsite cu coloranţi din ce în ce mai rezistenţi, astfel încît banda numerotată cu 8 este vopsită cu colorantul cu rezistenţa maximă.

Probele de la mai multe vopsiri diferite, împreună cu scara de etaloane, se aşează într-o vitrină înclinată la 45°, se acoperă pe un sfert din lungime cu o placă de carton sau aluminiu, se aduce geamul la 5 cm depărtare de probe se expune cu orientarea spre sud la lumina solară, pentru timp cît mai îndelungat.

Cînd contrastul între partea expusă la lumină şi cea neexpusă a etalonului 3 din scara albastră corespunde etalonului 3 din scara de gri se face primul examen. Probele expuse se compară cu etaloanele 1,2 şi 3 din scara albastră. Probele care au contrast asemănător etaloanelor 1,2 şi 3 din scara albastră nu se expun în continuare.

Expunerea continuă pînă cînd etalonul 4 din scara albastră are contrastul etalonului 3 din scara de gri. Cînd una din probe va avea contrastul egal cu proba 4 albastră se va

nota cu rezistenţa la lumină 4.

Expunerea continuă pînă cînd etalonul albastru 7 va căpăta contrastul 4 din scara de gri. Probele care au contrastul egal cu etalonul 7 se consideră cu rezistenţa la lumină 7. Rezistenţa 8 se dă probelor care nu au suferit nici un schimb de culoare.

Rezistenţa la intemperii se face în acelaşi mod, dar fără geam.

Neajunsul metodei este expunerea îndelungată - de cîteva săptămîni.

Anumite aparate de iluminat artificial (Xenotest 1500) - scurtează expunerea la circa 100 ore, dar rezultatele sînt mai puţin reprezentative.

b) Metodele determinării rezistenţelor faţă de alţi factori

In afară de lumină şi intemperii, determinarea rezistenţelor se face faţă de influenţa şi altor mulţi factori, în funcţie de destinaţia utilizării materialului vopsit.

Metodele sînt descrise detaliat în standarde. Majoritatea metodelor au la bază aceleaşi principii. In general, se supune determinării aşa numita probă compusă, care constă dintr-o probă vopsită aşezată între două probe nevopsite, albite, una de bumbac, a doua proteinică sau din fibre sintetice, care se cos pe margine.

Determinarea rezistenţei la apă (STAS 5707-57). Proba compusă înmuiată bine se aşează între două plăci, sub sarcina de 4,5 kgf, se menţine 4 ore în termostat, la 37°C. Proba compusă se desface iar părţile se usucă separat la 60°C. Schimbul culorii şi cedarea culorii se evaluează cu scările de gri.

Determinarea rezistenţei la spălat la 40°C (STAS 5707-57)

Mostra compusă se introduce într-o soluţie de săpun menţinute la 40°C timp de 30'. După spălare şi uscare se compară cu o probă martor. Schimbarea şi cedarea culorii se apreciază cu scările de gri.

Determinarea rezistenţei la transpiraţie (STAS E 1806-59). Proba compusă se introduce într-o soluţie care la 1 litru de apă distilată conţine 5 g clorură de sodiu, 5 g fosfat disodic cristalizat ($Na_2HPO_4.12H_2O$), 0,5 g monoclorhidrat de histidina. Soluţia se tratează cu hidroxid de sodiu, pînă la pH = 8,5. Soluţia se prepară în ziua folosirii. Proba compusă se ţine în această soluţie 30', la 20°C, apoi se stoarce între două plăci, sub sarcină de 4,5 kgf, sub aceeaşi sarcină se menţine 3 ore la temperatura de 37°C, după care proba, fără a fi spălată se descoase şi se usucă la 60°C. Se compară proba vopsită cu proba vopsită martor. Schimbarea culorii şi cedarea se evaluează cu scările de gri.

Determinarea rezistenţei la călcat (STAS 5818-58)

Proba vopsită se aşează pe material nevopsit. Se fac trei încercări: călcat uscat, umed şi umezit.

După călcare proba vopsită se compară cu proba vopsită martor. Contrastele se compară cu scara de gri. Cedarea se determină pe materialul cu cedarea mai pronunţată.

Determinarea rezistenţei la frecare (STAS 5819-58). Materialul vopsit se aşează pe placa aparatului (Crockmetru). De piesa care execută frecarea se fixează pînza albită, sub sarcină de 900 gf, pe 2,5 cm^2. Se execută 10 mişcări de dute-vino, avînd cursa de 100mm. Se încearcă frecare uscată şi frecare umedă. Se apreciază cedarea colorantului pe pînza albită.

Exprimarea rezultatelor la determinarea rezistenţelor

se face ţinînd seama de felul probelor.

La probele simple, necăptuşite (determinarea rezistenţei la lumină), cînd contrastul probelor de analizat corespunde exact cu un contrast din scară, rezultatul se exprimă printr-un număr întreg (1,2...8), care reprezintă gradul de rezistenţă. Cînd contrastul probelor de analizat se află între două contraste din scară, rezultatul se exprimă indicînd cele două contraste (3-4, 2-3, 4-5).

La probele compuse rezultatele se exprimă prin cifre suprapuse. Cifra din rîndul superior exprimă gradul de modificare a culorii pe proba vopsită. Cifra din rîndul inferior exprimă gradul de cedare pe materialul nevopsit 4/2, 2/4-5, 1-2/4-5.

In afară de determinările schiţate mai sus, în funcţie de aplicarea coloranţilor, determinarea rezistenţelor coloranţilor se fac şi faţă de alte numeroase acţiuni: alcalii,agenţi de albire, apă de mare, apă clorurată, solvenţi organici, temperatură, sublimare, acizi, săruri de crom, vapori supraîncălziţi (decatare), vulcanizare, acţiunea gazelor industriale ş.a.

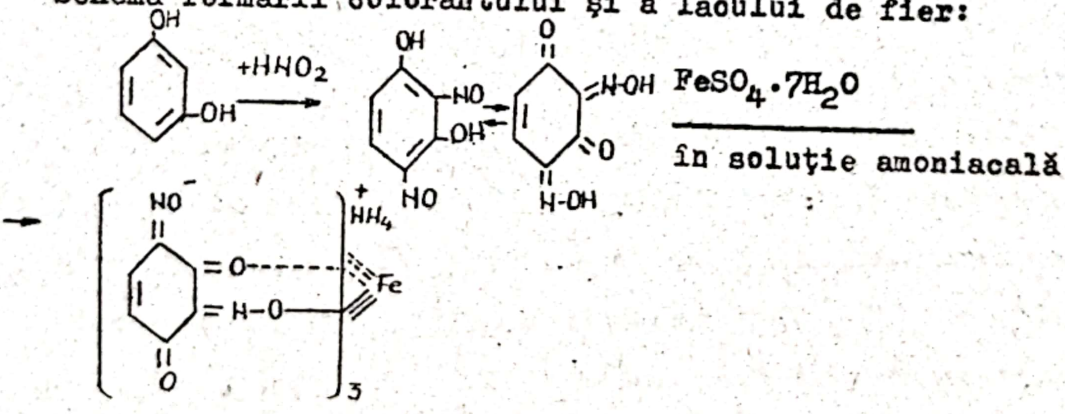
Domeniul utilizării coloranţilor nu este închis. Iniţial industria textilă era consumatorul cel mai important al coloranţilor folosiţi la vopsirea fibrelor de origine naturală. In paralel şi în plină dezvoltare au apărut noi industrii, care necesită coloranţi specifici, industriile de fibre sintetice, mase plastice, cauciuc, hîrtie, cerneluri poligrafice, creioane colorate, alimentară, cinematografică, cosmetică ş.a.

III. COLORANTI NITROZICI

Coloranţii nitrozici sînt derivaţi de nitrozo-fenoli sau nitrozonaftoli, avînd grupa nitrozică şi hidroxilică în poziţiile orto, capabile de a forma cu metalele complecşi colorați cu caracter poligenetic,cu săruri de metale diferite culori diferite, pastelate, asemănătoare cu culorile din natură, ca frunzele copacilor etc., folosiţi la vopsirea echipamentului de campanie şi camuflaj.

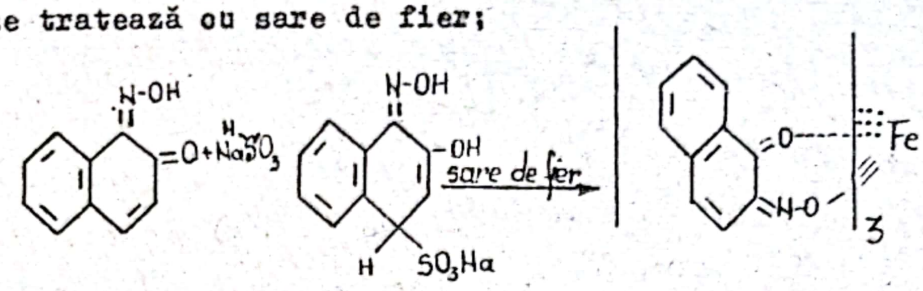
Dinitrozorezorcina (Verde de rezorcină), se obţine la nitrozarea rezorcinei. In aparat, care poate fi un vas de lemn, se introduce apă (720 l), acid sulfuric (32 kg). In soluţia obţinută, sub bună agitare se introduce o soluţie de nitrit de sodiu (40 kg) în 100 l apă, cu aşa viteză ca temperatura să se menţină sub 10°C. Se filtrează obţinîndu-se o turtă galbenă care se spală cu apă rece. In stare uscată se poate descompune cu explozie. Se păstrează sub formă de pastă de 50%.Vopseşte bumbacul mordantat cu fier în verde, cu crom în brun,cu nichel brun deschis, cu cobalt în oranj.

Schema formării colorantului şi a laoului de fier:



Pigment verde B este lacul cu fier al compusului ∝ -nitrozo- β -naftol. ∝ -Nitrozo- β -naftolul insolubil în apă se solubilizează prin transformare în combinaţie bisulfitică,

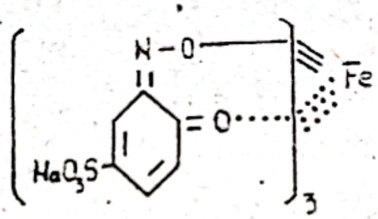
apoi se tratează cu sare de fier;



α-nitrozo- β-naftol Pigment verde B

Pigmentul Verde B se poate forma şi direct pe fibra de bumbac.

Verdele naftol B

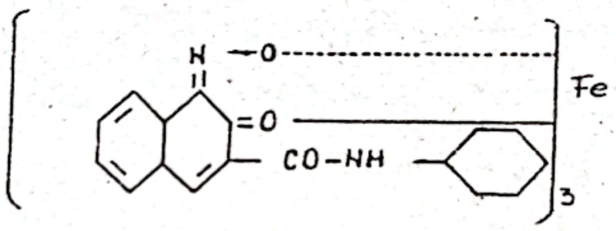


Se obţine prin nitrozarea acidului Schaeffer. Acidul 2-naftol-6-sulfonic (Schaeffer) (50 kg) se dizolvă în apă (200 l), se adaogă HCl concentrat (70 kg) şi atîta gheaţă ca temperatura să fie sub 10°C. Se introduce soluţie de nitrit de sodiu (14 kg $NaNO_2$+ 50 l apă). După mai multe ore de agitare precipitatul se filtrează, se spală cu apă rece şi se usucă. Verdele naftol B se obţine dizolvînd 1-nitrozo-2-naftol-6-sulfonatul de sodiu (27,5 kg) în apă fierbinte (100 l), apoi se răceşte şi se adaogă o soluţie de clorură ferică (5 kg $FeCl_3$) + 20 l apă). Exoesul de fier se precipită cu hidroxid de sodiu şi se filtrează. Soluţia verde se evaporă la sec. Reziduul se poate recristaliza din alcool. Verdele naftol B vopseşte lîna şi mătasea în verde rezistent din baie acidă. In concentraţie de 1/300.000 provoacă absorbţia a cca 90% din

radiaţiile roşii şi infraroşii din lumina solară, proprietate folosită la evaporarea apelor de mare în scopul obţinerii sării.

Lacurile 1-nitrozoderivaţilor arilidelor acidului 2-hidroxi-3-naftoic.

Azonaftol A şi analogii săi solubili în alcool, sub acţiunea sărurilor de fier în prezenta acidului azotos formează complecşi cu fierul. Derivatul nitrozic al Azonaftolului A cu exces de clorură ferică formează pigmentul cu structura de mai jos;



de culoare verde strălucitor, foarte rezistent, folosit la vopsirea cimentului alb de portland.

IV. COLORANŢI NITRICI

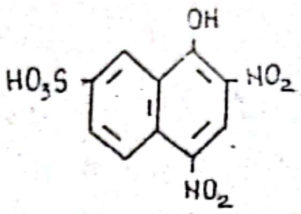
Grupa nitrică, $-NO_2$, este cromoforul acestei clase de coloranţi, aflată în poziţia orto sau para faţă de o grupă hidroxilică sau aminică. Coloranţii solubili se utilizează la vopsirea lînei şi mătasei, cei insolubili - ca pigmenţi.

Coloranţi nitrici cu grupă hidroxilică

Istoric. Cel mai vechi colorant sintetic, acidul picric (2,4,6-trinitrofenolul), obţinut în 1771 de către de Woulfe, aparţine acestei clase. Acidul picric vopseşte lîna şi mătasea în galben-verzui, care se brunează la lumină, cu timpul sublimează de pe fibră. Ulterior, unii coloranţi nitrici au păstrat importanţă practică.

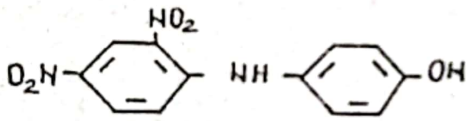
2,4-Dinitro-1-naftolul vopseşte lîna şi mătasea în galben, protejînd fibra împotriva moliilor. La lumină şi căldură sublimă.

Galben naftol S (acid 2,4-dinitro-1-naftol-2-sulfonic)



Se obţine prin sulfonarea α-naftolului şi nitrarea acidului 1-naftil-2,4,7-trisulfonic. Sarea de bariu insolubilă serveşte la fabricarea creioanelor şi colorarea în masă a hîrtiei.

Galben Celiton rezistent RR (2,4-dinitro-4-hidroxidifenilamina) sau D.O.D.



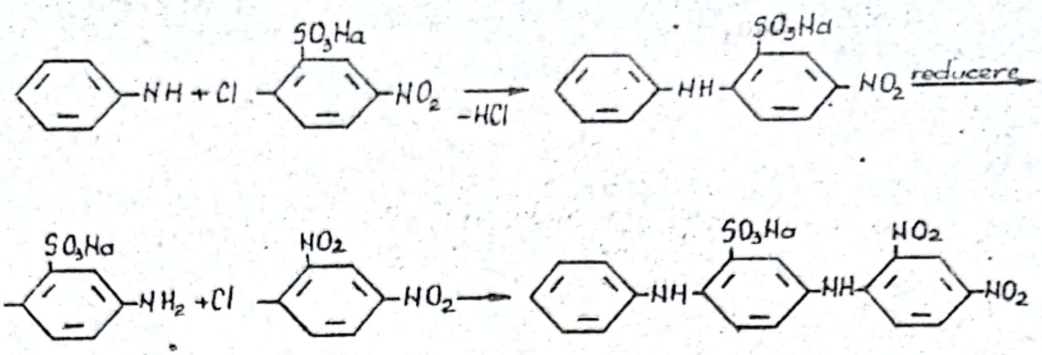
Prepararea (vezi Intermediari).

In calitate de colorant este folosit la vopsirea mătasei acetat, a fibrelor poliamidice sintetice, a amselor plastice. Are bună rezistenţă faţă de gazele industriale.

Coloranţi nitrici cu grupe aminice

Vopsirile cu aceşti coloranţi sînt mai rezistente decît cele obţinute cu coloranţii care conţin grupe hidroxilice, numărul lor este mai mare. Utilizări importante găsesc la vopsirea mătasei acetat a pielii şi ca pigmenţi.

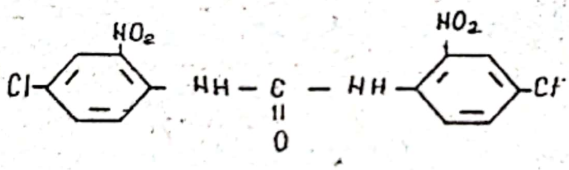
Galben amido E, se obţine prin condensarea anilinei cu acidul p-nitroclorbenzen-2-sulfonic, reducerea grupei nitrice şi condensarea în continuare cu 2,4-dinitroclorbenzen:



Vopseşte lîna în galben brun — Galben amido E

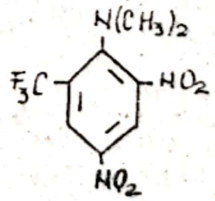
Unii coloranţi nitrici insolubili se utilizează cu succes ca pigmenţi galbeni.

Galben rezistent Litol 2G

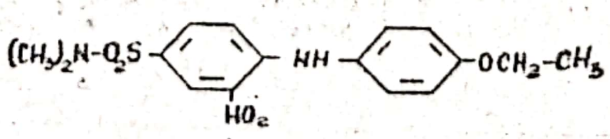


Se obţine prin condensarea aldehidei formice cu 2-nitro-4-cloranilină, la temperatura de cca 80°C. Are aplicare la vopsirea tapetelor. In clasa coloranţilor nitrici au apărut mai recent coloranţii pentru mătasea acetat şi fibrele poliesterice. In molecula acestor coloranţi sînt prezente anumite grupe, $-CF_3$, $-NH-CO-CH_3$, $-SO_2N(C_2H_5)_2$, ciclohexil etc., care imprimă substanţei proprietăţi dispersabile în apă fără a le conferi solubilitate.

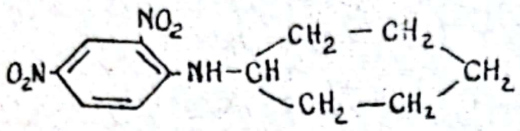
Galben oranj pentru mătasea acestat



Galben roşcat pentru mătasea acetat şi fibre poliesterice, concomitent grupa $-SO_2N(CH_3)_2$ şi grupa $-NH-CO-CH_3$:



Galben pentru mătasea acetat cu rest ciclohexilic, se obţine prin condensarea 2,4-dinitroclorbenzenului cu ciclohexilamina:



V. COLORANTI AZOICI

Coloranţii azoici conţin în moleculă grupa cromoforă azo,-N=N-, de care se leagă prin atomii de carbon din nucleu doi radicali aromatici sau uneori heterociclici.

Numărul coloranţilor azoici este de circa 100.000 fiind în continuă creştere. Posibilitatea fabricării lor în instalaţiile comune, proprietăţile tinctoriale din cele mai variate, metodele simple de aplicare, situează coloranţii azoici în fruntea tuturor altor clase.

Obţinerea coloranţilor azoici

Formarea grupei azo,-N=N-, care duce la azoderivaţi $Ar_1-N=N-Ar_1$ sau $Ar_1-N=N-Ar_2$, are loc în diverse tipuri de reacţii:

- oxidarea blîndă a aminelor (cu hipoclorit sau cu PbO_2)
- oxidarea hidrazoderivaţilor
- reducerea derivaţilor nitrici (cu zinc în mediu alcalin)
- reacţiile dintre nitrozo- şi nitroderivaţii aromatici cu aminele aromatice primare
- reacţia chinonelor cu hidrazinele aromatice (vezi proprietăţile generale ale compuşilor azoici).

Asemenea reacţii nu pot avea loc într-o instalaţie co-

mună. Industrial coloranţii azoici se obţin prin două reacţii succesive:

- diazotarea unei amine aromatice primare la sare de diazoniu şi
- cuplarea sării de diazoniu cu fenoli, amine aromatice, enoli, derivaţi metilenici etc.

Ambele reacţii (diazotare, cuplare) prezintă numeroase particularităţi, explicarea lor constituind obiectul multor studii încă neepuizate.

1. Diazotarea şi diazoderivaţi

Diazotarea este reacţia dintre aminele primare aromatice şi acidul azotos în prezenţa unui acid mineral, la temperatură coborîtă, care duce la formarea unei sări de diazoniu conform schemei:

$$\underset{\text{amină}}{Ar\text{-}NH_2} + HCl \longrightarrow \underset{\text{sarea aminei}}{Ar\text{-}\overset{+}{N}H_3\ Cl^-}$$

$$Ar\text{-}\overset{+}{N}H_3.Cl^- + H^+NO_2^- \longrightarrow \underset{\text{clorură de aril-diazoniu}}{Ar\text{-}N\equiv N^+.Cl^-} + 2H_2O$$

Acidul azotos rezultă din reacţia nitritului de sodiu cu acidul mineral. Ecuaţia generală a diazotării se scrie astfel:

$$Ar\text{-}NH_2 + NaNO_2 + 2HCl \longrightarrow Ar\text{-}N\equiv N^+\ Cl^- + NaCl + 2H_2O$$

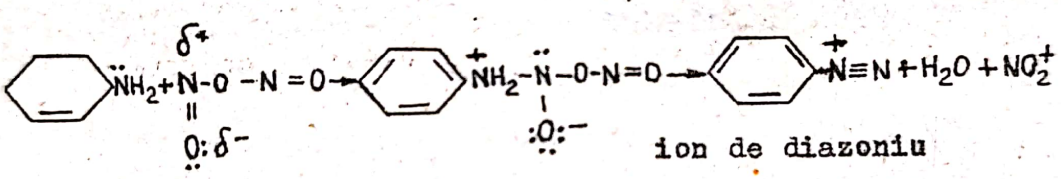
Mecanismul reacţiei de diazotare.

Studiul reacţiei de diazotare nu se consideră încheiat. Se admite că reacţia ar avea loc între amina liberă rezultată prin hidroliza parţială a sării aminei şi cationul de nitrozil -NO, care se formează prin ionizarea parţială a acidului azotos în prezenţa unor acizi mai puternici:

$$HNO_2 + \overset{+}{H}.NO_2^- \rightleftharpoons \overset{+}{NO}.NO_2^- + H_2O$$
$$HNO_2 + \overset{+}{H}.Cl^- \rightleftharpoons \overset{+}{NO}.Cl^- + H_2O$$
$$HNO_2 + \overset{+}{N}.SO_3H^- \rightleftharpoons \overset{+}{NO}.SO_3^- + H_2O$$

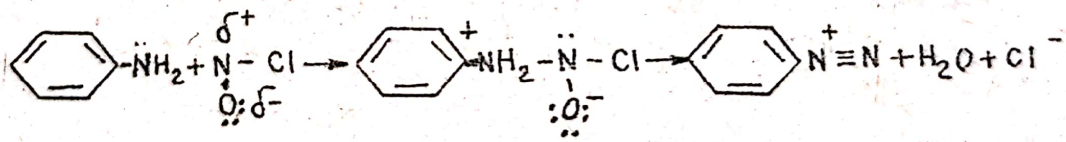
Amina rezultată la hidroliza sării posedă la azotul grupei aminice o pereche de electroni neparticipanți pe care îi cedează cationului nitrozil puternic electrofil.

Trioxidul de azot ($N_2O_3 \rightleftharpoons \overset{+}{NO}.NO_2^-$) reacționează sub forma electromeră. Atomul încărcat pozitiv își completează învelișul electronic prin legarea perechii de electroni neparticipanți de la grupa aminică, formînd un produs de adiție care, în mediu acid, pierde o moleculă de apă și un ion de nitrit $-NO_2^+$, rămânînd ionul de diazoniu:



ion de diazoniu

In prezența acidului clorhidric concentrat apare clorura de nitrozil care reacționează cu amina asemănător:



Sărurile de diazoniu obținute la diazotarea aminelor primare aromatice sînt puțin stabile. In stare uscată, prin lovire se descompun violent. Majoritatea sărurilor de diazoniu nu se izolează din soluțiile în care se formează utilizîndu-se sub această formă mai departe, reacția de cuplare.

Factorii care influențează formarea diazoderivaților

Principalii factori care influențează reacția de diazo-

tare: sînt: solventul, acidul, temperatura şi cantitatea de nitrit de sodiu. Solventul cel mai utilizat în tehnică este apa. In unele cazuri se foloseşte ca solvent acidul sulfuric concentrat. Alţi solvenţi: alcoolul, acidul acetic glacial, dioxanul etc. Se folosesc mai ales în domeniul cercetării.

Acizii folosiţi pentru transformarea aminei în sare solubilă sînt acizii clorhidric şi sulfuric, numai în cazuri cu totul speciale se folosesc acizi organici.

Temperatura de reacţie pentru cele mai multe cazuri este de cca 0°-5°C, care se menţine prin adaos de gheaţă pentru a împiedica descompunerea diazoderivatului. Unii diazoderivaţi sînt stabili la temperaturi de cca 30°C.

In funcţie de aceşti factori diazotarea se poate efectua prin mai multe procedee:

Diazotarea directă, cea mai simplă şi des folosită sub mai multe variante. Se aplică aminelor, mai ales monaminelor, care formează cu acizii săruri uşor solubile la rece (anilina, toluidina, xilidina, anisidina).

Amina (1 mol) se introduce peste o soluţie formată din apă (3-5 părţi în greutate faţă de amină) şi 2,5 moli acid clorhidric, se agită pînă se obţine o soluţie. Se răceşte la 0°C introducînd gheaţă sub agitare, apoi se adaogă nitrit de sodiu ca soluţie de cca 20%. Timpul reacţiei de diazotare variază între 10-30 minute. La sfîrşitul reacţiei de diazotare în masa de reacţie trebuie să existe un mic exces de acid azotos. O picătură din masa de reacţie în prezenţa acidului azotos colorează în albastru hîrtia iod-amidonată prin punerea în libertate a iodului.

$$2KJ + 2HNO_2 + HCl \rightarrow I_2 + 2KCl + 2NO + 2H_2O$$

In cazul aminelor greu diazotabile se poate lucra cu un

mic exces de acid azotos nu mai mare de 0,1-0,2 echivalenţi. Dacă excesul de acid azotos ar putea reacţiona în reacţia următoare cu componenta de cuplare, acidul azotos se poate distruge folosind uree sau acid sulfamic:

$$CO(NH_2)_2 + 2HNO_2 \longrightarrow 2N_2 + CO_2 + 3H_2O$$

$$H_2N\text{-}SO_3H + HNO_2 \longrightarrow N_2 + H_2SO_4 + H_2O$$

acid sulfamic

La sfîrşitul reacţiei de diazotare trebuie să existe un exces de acid mineral care măreşte stabilitatea sării de diazoniu. In lipsa acidului mineral sarea de diazoniu formată în reacţie este deosebit de reactivă putînd cupla la grupa aminică a restului de amină nediazotată, formînd diazoaminoderivat:

$$Ar\text{-}\overset{+}{N}\equiv N.Cl^- + H_2N\text{-}Ar \longrightarrow Ar\text{-}N=N\text{-}NH\text{-}Ar + HCl$$

diazoamino derivat

Pentru aminele cu bazicitate ridicată sînt necesari 2,5-3 moli acid mineral pentru 1 mol amină. Aminele slab bazice (p-nitroanilina ş.a.) necesită 6-7 moli acid mineral. Aminele (α -naftilamina, β -naftilamina ş.a.) care formează cu acizii săruri solubile numai la cald, se tratează la cald cu soluţia concentrată de acid, apoi prin răcire sub agitare se obţine sarea fin divizată la care se adaogă gheaţă şi soluţia de nitrit, diazotarea avînd loc ca mai sus.

p-Diaminele din seria bifenilului (derivaţii benzidinei), difenilaminei, difenileterului, sitlbenului, difenilureei se diazotează uşor ca şi monoaminele. Astfel, benzidina în prima fază se transformă în derivat tatrazoic. Dacă există exces de benzidină are loc o reacţie de schimb tetrazoicul se transformă

în derivat aminodiazoic. Diaminele din seria benzenului şi naftalinei se diazotează diferit în funcţie de poziţiile în care se află grupele aminice.

m-Diaminele diazotează uşor fie cu 1 mol sau cu 2 moli de nitrit, formînd diazo sau tetrazoderivat. Ambii diazoderivaţi cuplează imediat cu diamina nediazotată formînd amestec de doi coloranţi (m-fenilendiamina → brunul lui Bismarck).

-Diaminele diazotează uşor la o singură grupă aminică. Ambele grupe se diazotează numai în mediu puternic acid.

Naftilendiaminele cu grupele aminice în nuclee diferite (poziţiile 1,5 şi 1,7) se diazotează uşor. Dacă grupele aminice se află în acelaşi nucleu (1,4) se diazotează greu.

Acizii aminosulfonici (ac.sulfanilic) fiind insolubil în mediu acid se dizolvă cu ajutorul carbonatului de sodiu. In momentul diazotării soluţia se varsă într-un acid. Precipitatul proaspăt se diazotează apoi uşor.

Diazotarea indirectă. Unele amine nu formează săruri decît cu o cantitate bine calculată de acid (p-nitroanilina, p-nitroanisidina ş.a.). In acest caz amina fin măcinată sau proaspăt precipitată se amestecă cu soluţia de nitrit de sodiu necesară, apoi sub agitare energică se introduce într-un exces de acid menţinut la temperatură de 0°-5°C. Unii acizi aminosulfonici, aminonaftolsulfonici, nitroaminosulfonici sau acidul picramic, greu solubil, în scopul diazotării grupei aminice se dizolvă cu cantitatea minimă de carbonat de sodiu.

La soluţia neutră se adaogă soluţia de nitrit de sodiu apoi, sub agitare, acest amestec se varsă peste acidul mineral răcit cu gheaţă.

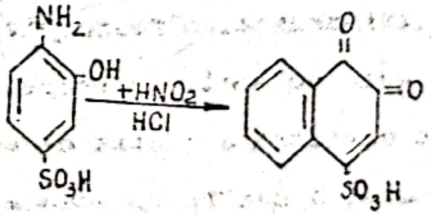
Diazotarea în mediu acid concentrat

Aminele care conţin mai mulţi substituienţi electrofili au bazicitate foarte slabă neputînd forma săruri cu acizi mine-

rali diluaţi. Astfel de amine sînt: dinitro şi trinitroanilina, 2,6-dibrom-4-nitroanilina, de asemenea aminoantrachinona şi unele amine heterociclice. Diazotarea aminelor de acest fel se face prin dizolvarea lor în acid sulfuric concentrat, mai rar în acid azotic sau acetic glacial. Amina se dizolvă într-o cantitate suficientă de acid sulfuric concentrată. Soluţia se răceşte la 0°C. Diazotarea se face cu acidul nitrozilsulfuric (HSO_4NO) care se prepară introducînd nitrit de sodiu anhidru (1 p) în acid sulfuric concentrat (10 p), răcind sub 10°C. Acidul nitrozilsulfuric se introduce peste soluţia aminei în acid sulfuric menţinînd temperatura la 10-20°C, circa 30 minute. Dacă rămîne amină nediazotată, prin diluare precipită. Dacă la diluarea unei probe nu se formează precipitat (diazoicul rămîne în soluţie) diazotarea este terminată. Se adaogă uree pentru a distruge excesul de acid azotos şi totul se toarnă peste gheaţă, obţinîndu-se soluţia limpede a sării de diazoniu, foarte puternic acidă, necesitînd o neutralizare parţială înainte de folosire, ceea ce constituie un dezavantaj.

Diazotarea în mediu neutru, în prezenţa unei sări metalice

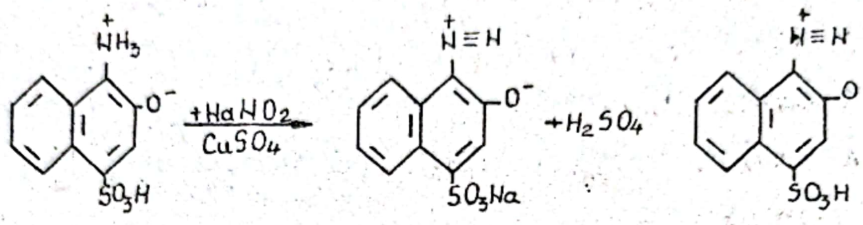
In seria naftalinei, o-aminonaftolii sînt uşor oxidabili şi nu pot fi diazotaţi în prezenţa acidului mineral deoarece se transformă în orto-naftochinone:



Diazotarea acidului 1-amino-2-naftol-4-sulfonic se face în absenţa acidului mineral şi prezenţa sulfatului de cupru.

Se prepară o suspensie neutră de acid 1-amino-2-naftol-4-sulfonic (23,9 p = 100%) şi apă (100 p), care se introduce încet într-o soluţie formată din sulfat de cupru (85 p) şi nitrit

de sodiu (7,4 p)în apă (40 p) agitînd şi menţinînd temperatura sub 25°C. Diazoderivatul aflat în soluţie, prin tratare cu acid sulfuric de 35% (46 p) precipită sub formă de produs cu grupa sulfonică liberă, ca diazooxiderivat cenuşiu, care nu se descompune prin uscare la 50°C.



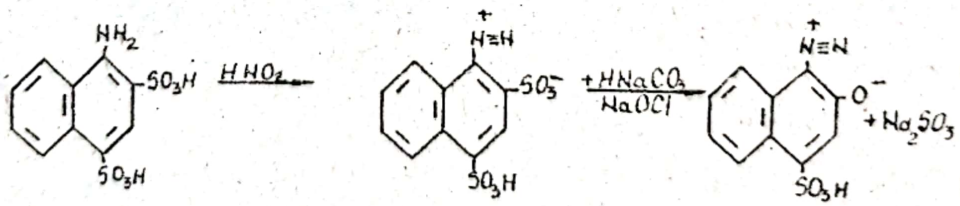
sare internă a acidului 1-amino-2-naftol-4-sulfonic

diazo-oxiderivat

Apariţia diazo-oxiderivatului arată că sarea internă se face cu participarea grupei hidroxilice din poziţia orto şi nu cu grupa sulfonică.

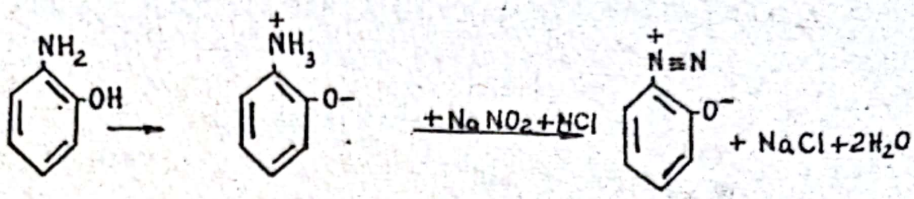
Alte particularităţi ale diazotării

Dacă în orto sau para faţă de grupa diazo (electronoacceptoare) se găsesc grupele NO_2, SO_3H, OCH_3, Cl, aceşti substituienţi în mediu alcalin se înlocuiesc cu grupă hidroxil care, mai departe, trec în diazo-oxiderivaţi:



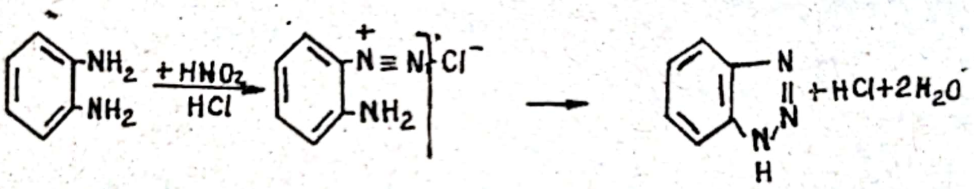
Înlăturarea sulfitului se face prin oxidare cu NaCl la Na_2SO_4. In seria benzenului, o- şi p-aminofenolii se diazotează normal, dar sărurile de diazoniu trec în diazo-oxizi care au aceleaşi proprietăţi ca şi sărurile de diazoniu, dar cu activita-

te mai mică.



diazo-oxid

o-Diaminele cu acidul azotos se diazotează numai la o singură grupă aminică, care, mai departe, cuplează cu a doua grupă aminică rezultînd compuşi ciclici stabili numiţi benzotriazoli sau azimine.



benztriazol

(aziminobenzen)

Aziminele au caracter amfoter, sînt solubile atît în acizi cît şi în baze.

2. Proprietăţile diazoderivaţilor

Stabilitatea diazoderivaţilor

In reacţia de diazotare diazoderivaţii formaţi se află în soluţie. Fiind puţin stabili se descompun cu degajare de azot trecînd parţial în fenoli care cuplează cu diazoderivatul nedescompus, formînd colorant azoic şi răşini.

Descompunerea are loc cu viteze diferite influenţată fiind de natura diazoderivatului şi grăbit de temperatură, mediu alcalin, lumină şi contactul cu metalele grele, sărurile lor sau corpuri străine cu acţiune reducătoare, H_2S, SO_2 sau $NaHSO_3$.

Stabilitatea sării de diazoniu creşte dacă în poziţiile

o- şi p- faţă de grupa diazoniu se află prezente grupele $-NO_2$, SO_3H, $-OCH_3$ şi Cl şi scade în prezenţa în orto a grupelor $-COOH$ şi $-CH_3$, şi în meta a grupei $-OCH_3$.

In general aminele care la formarea sării cu acidul necesită temperaturi mai ridicate formează diazoderivaţi care sînt stabili la temperatură mai ridicată.

Stabilitatea anilinei diazotate este mare numai la 0°C. La această temperatură necesită 211 minute pentru a se descompune cu 1%. Diazoderivaţii aminelor de mai jos au aceeaşi stabilitate la temperaturi mai ridicate.

α -naftilamina 7°	acidul sulfanilic 21°
β -naftilamina 4°	m-nitro-p-toluidina 22°
acidul metanilic 9°	p-nitroanilina 34°
m-toluidina 10°	m-nitroanilina 37°
o-toluidina 10°	p-cloranilina 38°
p-toluidina 12°	o-anisidina 40°
m-cloranilina 14°	o-cloranilina 42°
p-nitro-o-anisidina 17°	o-nitroanilina 58°

O mare influenţă asupra stabilităţii şi proprietăţilor diazoderivaţilor o are pH-ul soluţiei.

a) <u>Influenţa pH-ului asupra structurii diazoderivaţilor</u>

Sărurile de diazoniu se consideră formate dintr-o bază foarte puternică comparabilă cu baza de amoniu cuaternar cu bazicitate superioară amoniacului. Această analogie determină admiterea sarcinii pozitive la atomul de azot legat de nucleul benzenic.

In soluţie apoasă sărurile de diazoniu disociază aproape complet în ioni:

$$Ar\text{-}\overset{+}{N}\equiv N\,]\,Cl^- \rightleftharpoons Ar\text{-}\overset{+}{N}\equiv N + Cl^-$$

Clorura de arildiazoniu — cation arildiazoniu

Hidroxidul de arildiazoniu corespunzător sării nu s-a putut izola în stare liberă. S-a demonstrat existența lui în soluție apoasă tratînd clorura de arildiazoniu cu hidroxid de argint.

$$Ar\text{-}\overset{+}{N}\equiv N\,\big]\,Cl^{-} + AgOH \longrightarrow Ar\text{-}\overset{+}{N}\equiv N\,\big]\,OH^{-} + AgCl$$

hidroxid de arildiazoniu

Clorura de argint precipită obținîndu-se o soluție a cărei conductibilitate arată că hidroxidul de diazoniu este o bază puternică, complet disociată în ioni.

Dacă la soluția arilhidroxidului de diazoniu se adaogă treptat soluție de hidroxid alcalin (NaOH) au loc o serie de transformări. Se constată că baza puternică a hidroxidului de diazoniu se izomerizează în aril-diazoacid,

$$Ar\text{-}N{=}N\text{-}OH$$

aril diazoacid

care nu s-a izolat în stare liberă, dar se cunoaște sarea sa alcalină, aril-diazotatul de sodiu,

$$Ar\text{-}N{=}N\text{-}ONa$$

aril diazotat de sodiu

Aril-diazotații au stabilitate mică, se comportă ca și sărurile de diazoniu putînd cupla cu aminele și fenolii formînd coloranți azoici. La cald pierd azot trecînd în fenoli.

Prin tratarea diazotaților cu exces de alcalii și încălzire își pierd capacitatea de a cupla devenind stabili, se transformă în izodiazotați. Aceste transformări sînt reversibile și au fost foarte mult studiate. S-a ajuns la concluzia că diazotații și izodiazotații sînt izomeri sterici, sin- și anti- și anume forma sin reprezintă diazotații, iar forma anti reprezintă izodiazotați care se formează după schemă:

$Ar-\overset{+}{N}\equiv N\,|\,Cl^-$ —(NaOH dil, sub 100°C)→ $Ar-N(NaO-N)$ —(Ar-N+NaOH conc., peste 100°C)→ $Ar-N(N-ONa)$

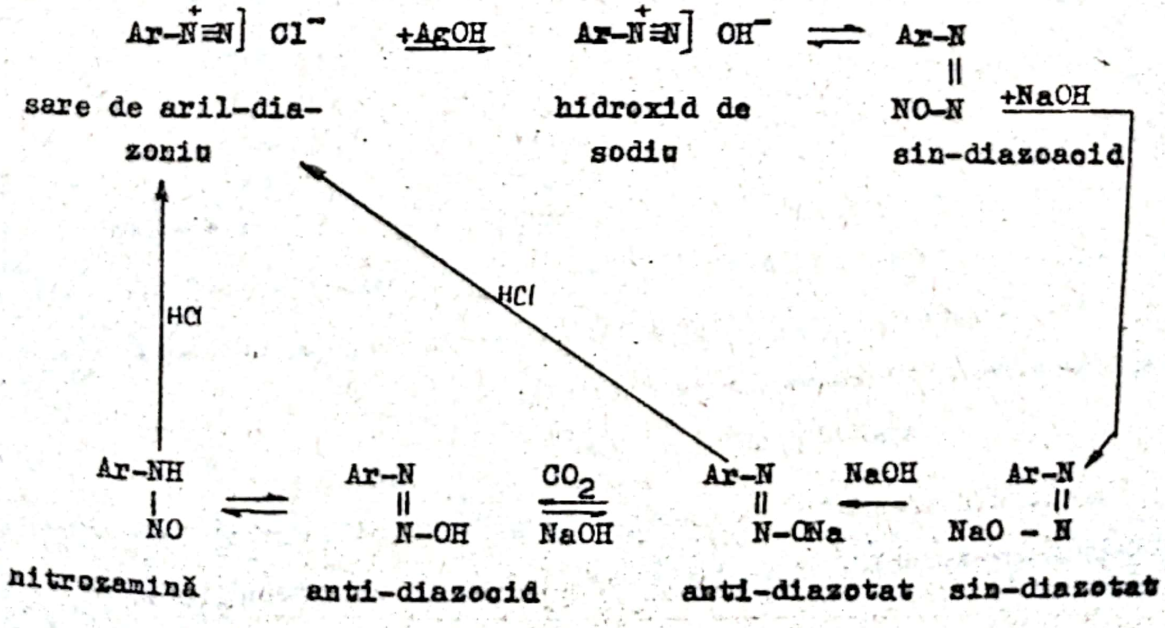
sin-diazotat de sodiu

anti-diazotat de sodiu(izodiazotat)

La neutralizarea antidiazotaţilor cu CO_2 se obţin antidiazoacizi care se izomerizează în nitrozamină Ar-NH-NO de culoare galbenă. Nitroazoaminele în mediu alcalin trec în antidiazotaţi care, în soluţie apoasă de acizi minerali trec în săruri de diazoniu. Se confirmă astfel influenţa hotărîtoare a pH-ului asupra transformării diazoderivaţilor în diferite forme.

Formele sînt foarte active participă la reacţia de cuplare, formele anti sînt puţin active, nu dau reacţia de cuplare. Aceste forme se află într-o stare de echilibru în care unele din ele predomină la un pH constant.

Se redă mai jos schema diferitelor transformări ale diazoderivaţilor în funcţie de pH:



b) Posibilităţi de stabilizare a diazoderivaţilor în stare solidă

S-a arătat că sărurile de diazoniu se păstrează în soluţie folosindu-se ca atare deoarece în stare solidă uscată se descompune cu violenţă fie prin căldură, fie prin lovire.

In industria textilă folosirea sărurilor de diazoniu la vopsire şi imprimare pune probleme de transport, înmagazinare şi condiţii tehnologice de aplicare care necesită diazoderivaţi stabilizaţi în stare solidă.

Stabilizarea diazoderivaţilor în stare solidă se face prin mai multe metode.

După modelul de utilizare diazoderivaţii stabilizaţi aparţin la două clase: active şi pasive.

Diazoderivaţi stabilizaţi activi

Se folosesc prin solvire cu apă fără alte prelucrări. Diazoderivaţii stabilizaţi activi corespund la trei grupe: sulfaţi de diazoniu, săruri duble şi aril-sulfonaţi.

a) Sulfaţi de diazoniu. S-a menţionat că stabilitatea sărurilor de diazoniu este mult sporită în mediu puternic acid. Preparatul Roşu-Azofor se obţine prin diazotarea para-nitroanilinei în exces de acid sulfuric. Soluţia obţinută se evaporă sub vid la 40°C şi se transforma în praf prin amestecare cu sulfat de sodiu anhidru.

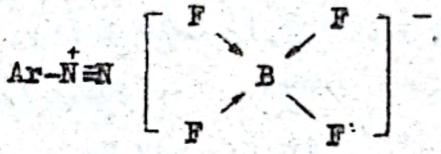
b) Sărurile duble ale diazoderivaţilor se obţin în reacţia sărurilor de diazoniu cu sărurile halogenate ale metalelor grele; Zn, Cd, Mg, Hg. Cele mai accesibile sînt sărurile duble cu clorura de zinc, corespunzătoare formulei:

$$Ar\text{-}\overset{+}{N}\equiv N\Big]_2\ 2Cl^- + ZnCl_2$$

La clorura de arildiazoniu se adaugă clorură de zinc în mic exces. Sarea dublă precipită, dacă e nevoie se adaugă sare.

Dacă urmează a se obţine pastă de imprimat se adaugă cca 10% acid sulfanilic care prelungeşte stabilitatea. Pentru a împiedica transformarea ulterioară în praf se adaugă la sarea stabilizată carbonat dietilic $CO(OC_2H_5)_2$.

Acidul borofluorhidric (obţinut dizolvînd acid boric în 60% acid fluorhidric) adăugat la soluţia sării de diazoniu precipită borofluorura de arildiazoniu care se filtrează şi se usucă:



c) Arilsulfonaţii (sărurile diazoderivaţilor cu acizii sulfonici aromatici). Se utilizează acizii naftalin mono- şi disulfonici, acidul N-acetilsulfanilic sau acidul sulfobenzoic sub formă de săruri alcaline. Arilsulfonatul de sodiu în cantitate echimoleculară se adaugă la soluţia concentrată a sării de diazoniu:

Arilsulfonat de diazoniu

Arilsulfonatul de diazoniu precipitat se filtrează, se usucă sub 60°C şi se amestecă cu neutralizanţi MgO şi $Al(OH)_3$.

Diaziderivaţi stabilizaţi pasivi

Se folosesc în imprimerie în amestec cu componente de cuplare de tip Azonaftol. Pentru a-i transforma în forme active necesită o prelucrare preliminară, de exemplu acidulare. Se cunosc trei grupe: antidiazotaţi, diazoaminoderivaţi şi diazosulfonaţi.

a) Antidiazotaţii. Un antidiazotat se obţine neutralizînd soluţia concentrată a sării de diazoniu cu hidroxid de sodiu la 0 °C, timp de 2-3 ore. Se formează sin-diazotatul de sodiu în

soluţie care se introduce pe încetul într-o soluţie de hidroxid de sodiu de 50-70% la temperatura de 100-125°C. Cînd o probă nu cuplează cu β -naftol înseamnă că s-a format antidiazotatul inactiv. Se diluează la 75°C obţinîndu-se o soluţie clară din care, prin răcire la 20°C, se depune antidiazotatul alcalin. Se filtrează şi se usucă.

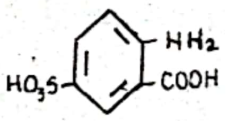
Antidiazotaţii în amestec cu Azonaftoli formează coloranţi de tip Rapid.

b) Diazoaminoderivaţi. Se obţin în reacţia sărurilor de diazoniu cu aminele primare sau secundare care cuplează numai la azotul grupei aminice. Aminele care reacţionează cu sărurile de diazoniu la grupa aminică se numesc "stabilizatori":

$$Ar\text{-}\overset{+}{N}\equiv N\,]\,Cl^- + HN\begin{matrix}R_1\\R\end{matrix} \longrightarrow Ar\text{-}N{=}N\text{-}N\begin{matrix}R_1\\R\end{matrix} + HCl$$

stabilizator — diazoaminoderivat

Se folosesc în practică stabilizatori ca: sarcosina (acidul N-metilaminoacetic) $NH(CH_3)\text{-}CH_2\text{-}COOH$, metiltaurina $NH(CH_3)\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}SO_3H$

acidul 4-sulfoantranilic 

Stabilizatorii avînd grupe solubilizante se obţin diazoaminoderivaţi care se solubilizează cu alcalii şi pot forma amestecuri stabile cu Azonaftoli. O astfel de pastă aplicată pe material textil supus apoi unei vaporizări acide formează coloranţi de tip Rapidogen.

Sub acţiunea acidului diazoaminoderivatul trece în formă activă care cuplează cu Azonaftolul eliberînd amina stabilizatoare, care, fiind solubilă, se îndepărtează.

c) Diazosulfonaţi. Se obţin în reacţia soluţiei sării de

diazoniu cu soluţia unui sulfit alcalin.

$$Ar\text{-}\overset{+}{N}\equiv N\,]\,Cl^- + Na_2SO_3 \longrightarrow Ar\text{-}N{=}N\text{-}SO_3Na + NaCl$$

diazosulfonat

Se admite că mediul alcalin favorizează formarea antidiazosulfonatului de sodiu care este inactiv.

$$Ar\text{-}N$$
$$\|$$
$$N\text{-}SO_3Na$$

antidiazosulfonat de sodiu

Anti-diazosulfonaţii solubili pot forma amestecuri stabile cu soluţiile alcaline ale Azonaftolilor care duc la formarea coloranţilor de tip Rapidazol.

c) Reacţiile sărurilor de diazoniu

Reacţia de cuplare azoică este cea mai importantă pentru sinteza coloranţilor azoici. Catena celor doi atomi de azot se păstrează, dispare numai funcţia diazoniu, fiind înlocuită de funcţia cromoforă azo.

Reacţia de cuplare urmează a fi dezvoltată mai departe.

Restul reacţiilor sărurilor de diazoniu au loc cu eliminarea azotului sub forma unei molecule de azot, fiind înlocuit cu un alt atom sau grupe de atomi. Reacţiile de acest tip sînt utilizate în diferite sinteze, dintre care mai importante sînt:

- Inlocuirea grupei diazo cu grupa hidroxil, constituind o metodă tehnică de preparare a fenolilor. Soluţiile sărurilor de diazoniu se încălzesc în mediu acid, deseori la fierbere:

$$Ar\text{-}\overset{+}{N}\equiv N\,]\,Cl^- + H_2O \longrightarrow Ar\text{-}OH + N_2 + HCl$$

- Inlocuirea grupei diazo cu hidrogen. Soluţiile sărurilor de diazoniu se fierb cel mai simplu cu alcoolul etilic care se oxidează la aldehidă, iar hidrogenul eliberat reduce sarea

de diazoniu:

$$CH_3-CH_2OH \longrightarrow CH_3-CHO + 2H$$

$$Ar-\overset{+}{N}\equiv N\,]\,Cl + 2H \longrightarrow Ar-H + N_2 + HCl$$

Secundar se pot forma şi eteri fenolici.

- Inlocuirea grupei diazo cu <u>halogen</u> în cazurile cînd halogenul nu poate fi introdus pe altă cale (reacţia Sandmayer):

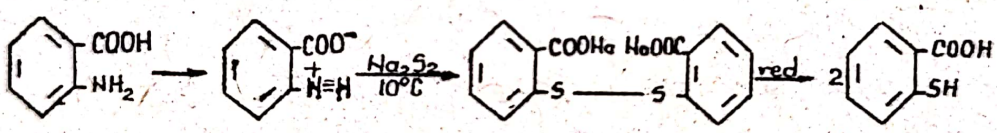
$$Ar-\overset{+}{N}\equiv N\,]\,Cl^- \xrightarrow[HCl]{Cu\,Cl_2} Ar.Cl + N_2$$

Inlocuirea <u>cu cian</u>:

$$Ar-\overset{+}{N}\equiv N\,]\,Cl^- + CuCN \longrightarrow Ar-CN + N_2 + CuCl_2$$

- Inlocuirea grupei diazo cu grupă <u>tiofenolică</u>.

Aşa se obţine din acid antranilic acidul tiosalicilic, folosit la sinteza tioindigoului:



acid ditiosalicilic acid tiosalicilic

Poziţia grupei carboxilice în poziţia orto faţă de grupa diazoniu favorizează reacţia cu bisulfură de sodiu.

d) <u>Reacţia de cuplare azoică</u>

Reacţia de cuplare azoică constă în condensarea unui diazoderivat cu o componentă de cuplare avînd ca rezultat formarea unui compus azoic.

Diazoderivatul se numeşte "diazocomponentă" (sare de aril-diazoniu sau diazoacid), este componenta activă. Componenta de

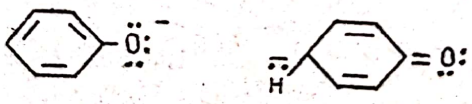
cuplare se mai numeşte "azocomponentă" sau "cuplantă", este componenta pasivă. Componentele de cuplare care duc la obţinerea coloranţilor azoici sînt: aminele aromatice primare, secundare şi terţiare, fenoli, naftoli, derivaţi aminosulfonici, fenolsulfonici şi aminofenolsulfonici, precum şi diferite combinaţii alifatice şi heterociclice capabile de a enoliza (cu grupe metilenice şi cetonice vecine).

Cuplarea este o reacţie de substituţie electrofilă. In soluţii apoase diazoderivaţii se găsesc ionizaţi. Ionul de diazoniu se poate formula prin două structuri electronice (I) şi (II).

(I) (II)

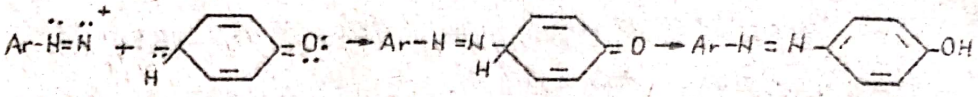
Structura (II) este mai puţin stabilă deoarece azotul cationoid are un sextet electronic şi va căuta să se lege de un atom anionoid al componentei de cuplare.

Fenolii cuplează în mediu alcalin. Ionul fenolat care ia naştere se reprezintă prin două structuri limită (III) şi (IV)



(III) (IV)

Densitatea electronică maximă se găseşte în poziţia para a structurii (IV), aici se produce reacţia de cuplare prin atacul ionului cationoid (II) puternic electrofil care îşi completează octetul azotului cationoid cu perechea de electroni din poziţia para a ionului fenolat (IV) formînd un complex activ (V) din care protonul se desprinde şi formează derivatul azoic.

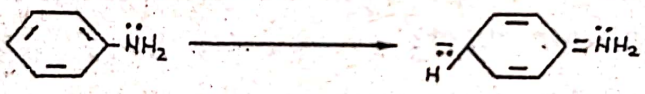


(V) compus azoic

La cuplarea alcalină a fenolilor pH-ul mediului trebuie menţinut între limitele 7-9. Folosind soluţie de sodă fenolul poate trece în stare ionizată care cuplează la rece destul de repede fiind completă înainte ca sub influenţa alcaliilor sarea de diazoniu să treacă treptat în sindiazotat şi apoi în forma inactivă, antidiazoatul.

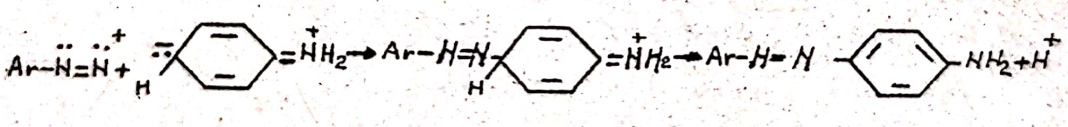
Aminele aromatice cuplează la ionul de diazoniu (II) în mediu slab acid sau neutru la pH cuprins în limitele 4-7.

Amina, sub influenţa ionului de diazoniu, trece în forma activă (VI).



(VI)

cuplarea avînd loc după mecanismul arătat la fenoli:

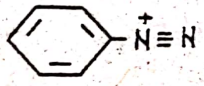
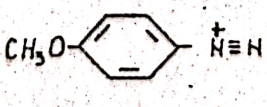


La pH mai mic de 6 cuplarea devine mai înceată deoarece cu creşterea aciditătii amina trece în sare blocînd perechea de electroni ai grupei aminice şi, deci, formarea formei active(VI). Viteza de cuplare este determinată de conţinutul în amină liberă. Viteza reacţiei de cuplare depinde atît de structura diazoderivatului cît şi de structura componentei de cuplare, deci de modul cum substituienţii prezenţi activează molecula.

Deplasarea electronilor în ionul de diazoniu care să ducă

la forma activă $Ar-\ddot{N}=\ddot{N}^{+}$ este accentuată de substituienţii atrăgători de electroni ($-NO_2$, $-SO_3^-$, $-COO^-$) aflaţi în poziţiile orto şi para şi este întîrziată de către substituienţii respingători de electroni ($-CH_3$, $-OCH_3$, $-O^-$), aflaţi în aceleaşi poziţii orto şi para.

Socotind ca unitate benzenul nesubstituit atunci vitezele relative de cuplare a ionului de benzen substituit în funcţie de substituienţi se pot vedea în tabelul de mai jos:

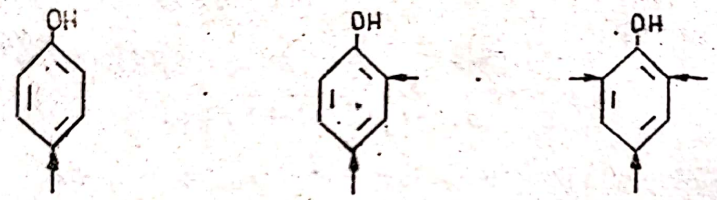
Diazoderivatul	Viteza relativă de cuplare
	1
	1300
	13
	13
	0,04
	0,01

Deplasările electronilor în nucleul aromatic al componentei de cuplare care să mărească densitatea electronilor în poziţia para sau orto se datoresc substituienţilor de ordinul I respingători de electroni ($-OH$, $-NH_2$ etc.).

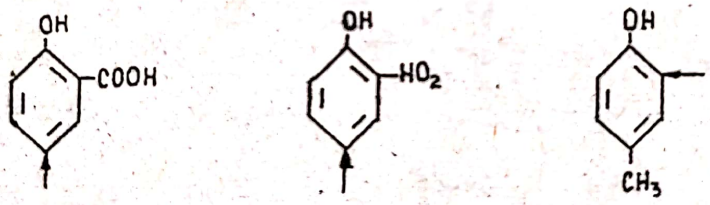
e) Comportarea componentelor de cuplare folosite la cuplarea azoică

- Componentele benzenice

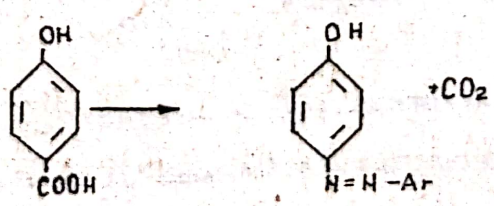
Orientarea grupei azo în componentele de cuplare benzenice. Fenolul cu pozițiile orto și para libere poate reacționa cu una pînă la trei molecule de diazoderivat, ocupîndu-se întîi poziția para și apoi pozițiile orto.



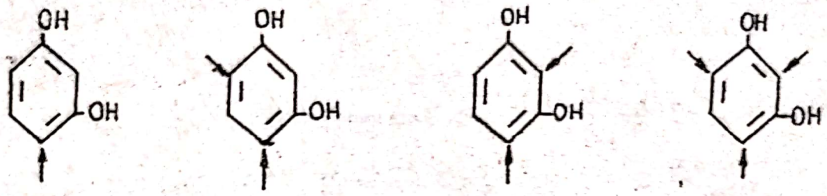
In acidul salicilic, o-nitrofenol sau p-crezol cuplarea se face în pozițiile orientate de către grupa hidroxilică



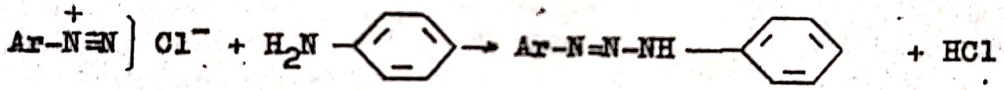
Dacă pozițiile orto și para nu sînt libere, cuplarea nu se poate face decît cu diazoderivați energici care pot elimina substituienții existenți. Acidul p-hidroxibenzoic poate cupla în poziția para, eliminînd CO_2:



Rezorcina este o componentă de cuplare foarte energică, putînd cupla succesiv pînă la trei molecule de diazoderivat. La cuplarea dublă apar doi izomeri:



Aminele din seria benzenului orientează grupa azo ca şi fenolii. Anilina, o-toluidina şi p-toluidina în mediu slab acid (CH_3COOH) cuplează la atomul de carbon din nucleu. In mediu neutru cuplarea se face la azotul grupei aminice, rezultînd diazoaminoderivaţi.



diazoaminoderivat

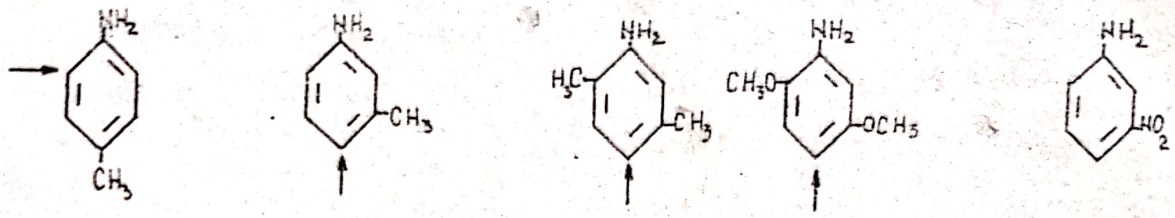
Pentru a evita formarea diazoaminoderivaţilor, în grupa aminică a componentelor de cuplare (anilina, o-toluidina, p-toluidina, o-anisidina) se introduc anumite resturi prin intermediul p-toluensulfocloruril ($Cl-SO_2$ CH_3) sau aldehidă formică şi bisulfit ($-CH_2-SO_3H$) ş.a., cuplarea este mult uşurată, iar final grupa aminică se eliberează prin hidroliză. De reţinut că amina acetilată ($-NHCO-CH_3$) nu cuplează.

m-Diaminele cuplează energic.

m-Fenilendiamina orientează grupa azo la fel ca şi rezorcina.

Para-toluidina (I) cuplează în poziţia 2, meta-toluidina (II), paraxilidina (III) şi cresidina (IV) cuplează în poziţia 4.

m-Nitroanilina (V) nu cuplează cu diazoderivaţii.



(I) (II) (III) (IV) (V)

nu cuplează

Compuşii aromatici care posedă două grupe hidroxilice sau două grupe aminice sau una hidroxilică şi una aminică în poziţiile orto sau para nu dau reacţia de cuplare, ci se oxidează la chinone pe socoteala diazoderivaţilor.

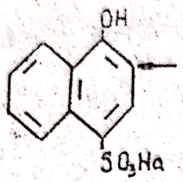
- Componentele de cuplare naftalenice

1-Naftolul cuplează în poziţia 4, iar cu diazocomponentele energice cuplează de două ori în poziţiile 2 şi 4. 1-Naftilamina se comportă asemănător:

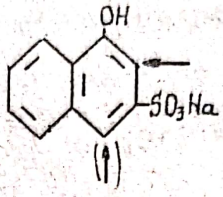
2-Naftolul şi 2-naftilamina cuplează o singură dată în poziţia 1.

Puterea de orientare în poziţia 4 a grupelor -OH şi $-NH_2$ aflate în poziţia 1 din nucleul naftalenic se modifică în prezenţa a una sau două grupe sulfonice. Cuplarea nu se face decît în nucleul în care se află grupele -OH sau $-NH_2$. Acidul 1-amino-2-naftol-4-sulfonic nu cuplează.

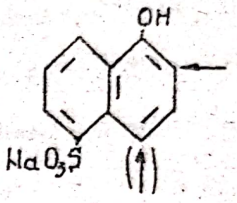
In exemplele următoare se arată prin săgeţi locul în care are loc cuplarea azoică:



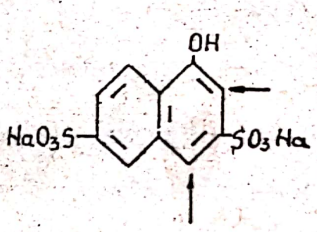
ac.Neville-Winther

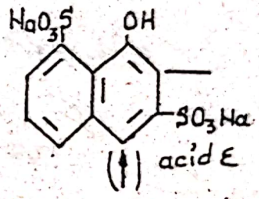


ac.Armstrong-Wynne

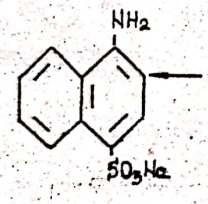


ac.hidroxi-Laurent

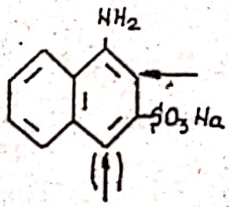


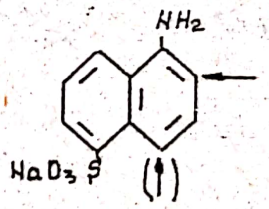


acid ε



acid naftionic

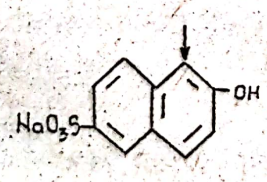




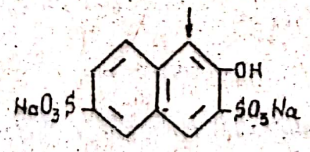
acid Laurent

Dacă grupele -OH şi $-NH_2$ se află în poziţia 2 cuplarea azoică are loc în poziţia 1 devenind mai greu dacă în poziţia 8 se găseşte o grupă sulfonică (împiedicare sterică).

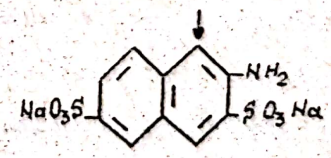
Cuplează uşor:



acid Schaeffer

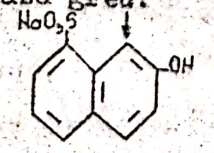


acid R

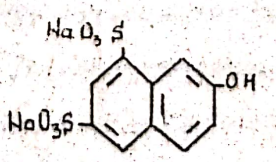


acid amino R

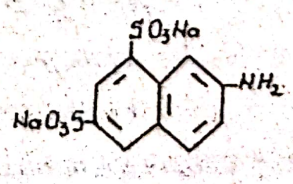
Cuplează greu:



acid Croceic



acid S

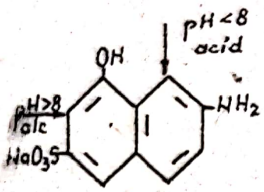


acid amino G

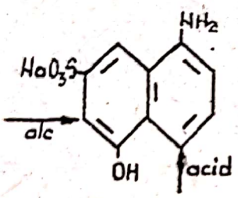
Acizii aminonaftalensulfonici la cuplarea azoică se comportă în funcţie de pH-ul soluţiei.

In mediu alcalin acţionează puterea de orientare a grupei hidroxilice puternic ionizată.

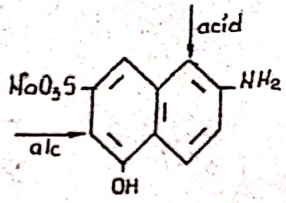
In mediu acid orientează grupa aminică. Pot avea loc două cuplări succesive, prima în toate cazurile se face în mediu acid, a doua în mediu alcalin.



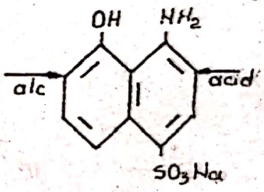
acid gama



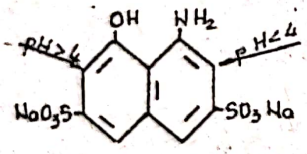
acid M



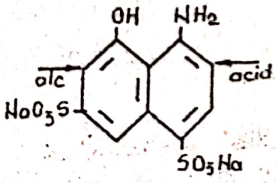
Acid I



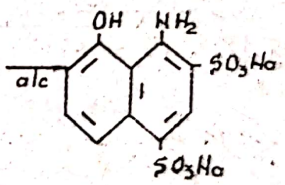
acid S



acid H



acid K

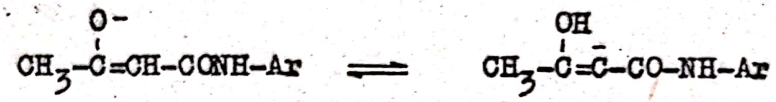


acid Chicago SS

cuplează o singură dată în mediu alcalin.

In procesul de cuplare nu se poate menţine un pH constant, deoarece diazoderivatul care conţine un mic exces de acid se adaugă treptat, iar pe măsură ce cuplarea are loc rezultă şi acid mineral din reacţie. Corectarea pH-ului în limitele optime se face adăugînd săruri tampon Na_2CO_3 sau CH_3COONa care neutralizează acidul ce rezultă în exces.

- Cuplarea compuşilor metilenici enolizabili. Compuşii în care grupa metilenică se află în prezenta grupei carbonilice sufăr tautomerizare enolică capabilă de a cupla în mediu alcalin. In tehnică se utilizează derivaţi pirazolonici sau arilidele acetilacetice. Cuplarea are loc cu anionul formei enolice:



- Alţi factori care influenţează cuplarea

Solventul reacţiei de cuplare este apa în care diazoderivaţii şi componentele de cuplare sînt suficient de solubile ca reacţia să aibă loc. Cuplările care decurg încet necesită concentraţii apropiate de gradul de saturare. In unele cazuri una din componentele reacţiei poate fi utilizată în stare solidă, dar precipitată fin şi proaspăt.

Pentru cuplările dificile adaosul de piridină grăbeşte reacţia. Temperatura, pe măsură ce creşte măreşte viteza reacţiei de cuplare dar face să crească şi viteza de descompunere a diazoderivatului, ceea ce determină să se lucreze la temperatură joasă. Temperatura medie la cuplarea alcalină a fenolilor este de circa 15°C, iar la cuplarea acidă, a aminelor, temperaturile pot varia de la 10°C pentru foarte multe amine la 60°C, cînd componenta de cuplare aminică este greu solubilă la rece.

Rolul pH-ului în reacţia de cuplare este foarte important. Cuplarea fenolilor se face în mediu alcalin ionizînd oxigenul grupei hidroxilice, activînd prin aceasta poziţia para sau orto. Creşterea prea mare a pH-ului este dăunătoare împiedicînd ionizarea fenolatului (Ar-ONa) şi, de asemenea, poate transforma diazoderivatul în antidiazotat inactiv.

Cuplarea aminelor aromatice se face în mediu slab acid,

cînd sarea aminei hidrolizează parţial la amină liberă a cărei perechi de electroni neparticipanţi activează poziţiile para şi orto. La scăderea aciditătii pînă la neutralizare, cuplarea poate avea loc la grupa aminică (formarea diazoaminoderivaţilor).

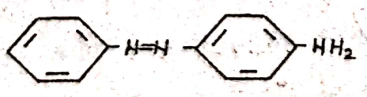
In mediu puternic acid în afara creşterii stabilităţii diazoderivatului se blochează şi perechea de electroni de la grupa aminică a cuplantei, cuplarea încetează. Pentru fiecare caz în parte se determină pH-ul optim care să permită hidroliza parţială a aminei şi să corespundă acest pH formei celei mai active a diazoderivatului, condiţii satisfăcute de mediul slab acid (acid acetic).

Proprietăţile generale ale compuşilor azoici

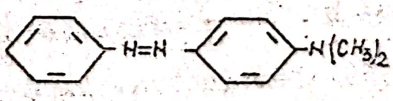
In reacţia de cuplare a unei sări de arildiazoniu cu o cuplantă fenolică sau aminică aromatică se obţine un colorant azoic care în mod obişnuit se redă prin formula generală

$$Ar-N=N-Ar-OH(NH_2)$$

La cuplarea sării de fenildiazoniu cu anilina rezultă colorantul Paraaminoazobenzenul (I), iar la cuplare cu dimetilanilina se obţine Galben Sudan GG(II).



(I)

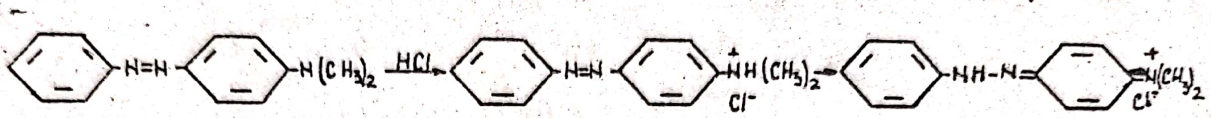


(II)

Coloranţii (I) şi (II) ca baze libere sînt de culoare galbenă (I) şi orange (II). Sub formă de clorhidraţi culoarea se schimbă în albastru cenuşiu la paraaminoazobenzen şi albastru închis sau violet la Galben Sudan GG.

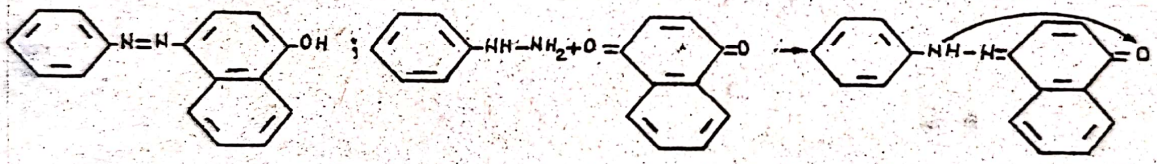
Studiul comparativ al spectrelor permite prezentarea

coloranţilor prin două structuri, una azoică şi alta cinonică (sau cinonhidrazonică).



forma azoică(galben) | forma azoică nestabilă (oranj) | forma chinonică stabilă (albastru)

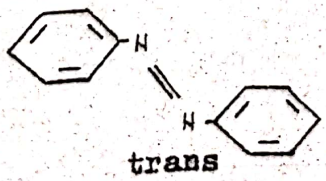
Reprezentarea prin formula cinoidică sau chinonhidrazonică este sprijinită şi de faptul că prin cuplarea anilinei diazotate cu α -naftol rezultă un colorant (III) care se poate obţine şi prin condensarea fenilhidrazinei cu p-naftochinonă



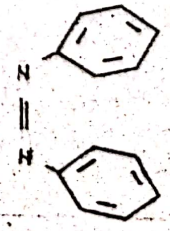
Prezenţa grupei -N=N- în molecula coloranţilor dă posibilitatea formării izomerilor trans şi cis.

Azobenzenul în condiţii normale are structură trans, nucleele benzenice se află în acelaşi plan permiţînd conjugarea electronilor π din nuclee cu ai dublei legături -N=N-.

Sub acţiunea temperaturii, luminii sau unor solvenţi forma trans trece parţial în forma cis în care nucleele benzenice nu se găsesc în acelaşi plan putînd roti în jurul legăturii C-N avînd ca efect schimbarea culorii, în general efect hipsocrom. Unii coloranţi azoici albaştri la călcat devin roşii, prin răcire restabilindu-se culoarea:



trans



cis

Structurile cis se deosebesc de izomerul trans prin constantele fizice, culoare modificată și stabilitate mică.

Grupa azo sub acțiunea reducătorilor $Na_2S_2O_4$, $SnCl_2$, Zn și HCl, se reduce până la scindarea în două grupe aminice, refăcînd grupa aminică a diazoderivatului și introducînd o nouă grupă în componente de cuplare. Culoarea dispare. Metoda este utilizată pentru distrugerea colorantului în imprimerie, dar și la sinteza unor amine (acidul 5-aminosalicilic, la reducerea colorantului anilin - azo → acid salicilic). Solubilizarea coloranților hidroxiazoici cu alcalii este diferită.

Para-hidroxiazoderivații cu alcaliile formează fenolați solubili, ionizabili cu efect batocrom.

Orto-hidroxiderivații cu alcaliile nu formează fenolați solubili, spectrele IR exclud existența unui echilibru între o formă azoică și una chinonhidrazinică. Orto-hidroxiderivații sînt prezenți prin formule în care hidrogenul grupei hidroxilice devenit proton este supus influenței electronilor atomului de oxigen cît și a atomilor de azot din grupa -N=N-, fapt care împiedică solubilizarea în alcalii și favorizează formarea lacurilor metalice folosite în sinteza pigmenților:

f. Aplicarea industrială a cuplării

Componentele de cuplare: fenolii, naftolii și cetonele enolizate cuplează în mediu alcalin de NaOH, Na_2CO_3, $Ca(OH)_2$ până la soluțiile neutre de $NaHCO_3$ și CH_3COONa.

Cuplantele ușor solubile, ca rezorcina sau cele cu grupe SO_3H, COOH se dizolvă în prezența cantității necesare de sodă calcinată. Componentele greu solubile (2-naftol) se dizolvă cu

cantitatea echivalentă de NaOH diluat, pentru menţinerea mediului alcalin se adaugă sodă calcinată. Excesul de NaOH transformă diazoderivatul în antidiazotat inactiv.

Soda calcinată se ia în cantitate ca în prezenţa acidului liber şi legat de grupa diazo să treacă în bicarbonat de sodiu evitînd dezvoltarea bioxidului de carbon care provoacă spumarea.

Dacă la dizolvarea componentei de cuplare s-a folosit NaOH, cantitatea de sodă caustică se calculează pe baza reacţiilor:

Diazotarea:

$$Ar\text{-}NH_2 + 2{,}5HCl + NaNO_2 \longrightarrow Ar\text{-}\overset{+}{N}\equiv N\,]\,Cl^- + NaCl + 0{,}5HCl + 2H_2O$$

Cuplarea cu fenol solvit în soluţie de NaOH:

$$Ar\text{-}\overset{+}{N}\equiv N\,]\,Cl^- + 0{,}5HCl + H.Ar_2\text{-}ONa + 0{,}5Na_2CO_3 \quad Ar\text{-}N{=}N\text{-}Ar_1\text{-}OH + 1{,}5\,NaCl + 1{,}5\,NaHCO_3$$

In multe cazuri un mic exces de sodă nu afectează cuplarea.

La cuplarea alcalină în soluţia alcalină a cuplantei răcite cu gheaţă se introduce soluţia acidă a diazoderivatului sub agitare în vînă subţire. Sfîrşitul cuplării se determină lăsînd o picătură din masa de reacţie peste o grămăgioară de sare aflată pe hîrtia de filtru. Aureola apoasă apărută în jurul picăturii se tratează cu picătura unei soluţii de componentă de cuplare energică (rezorcină, sare R). In prezenţa diazoderivatului netransformat apare culoarea colorantului care se formează.

In aceeaşi aureolă se determină şi cazul în care componenta de cuplare este în exces prin tratare cu o picătură din soluţia unui diazoderivat. Aceste probe calitative permit expeditiv a corecta erorile în dozarea reacţiilor.

o-şi p-Nitrodiazoderivaţii în prezenţa sodei pot trece în antidiazotaţi inactivi. In aceste cazuri legarea acidului se

face cu $CaCO_3$ sau MgO care nu au acţiune alcalină. Unele componente solubile numai în alcalii, după solubilizare se reprecipită fin cu acid mineral, apoi se adaogă diazoderivatul.

Aminele uşor solubile în apă sau acizi minerali diluaţi, pentru a evita cuplările multiple (m-fenilendiamina), în soluţia aminei se introduce încet, sub agitare, soluţia diazoderivatului.

Aminele greu sau insolubile în apă, dar solubile în acizi diluaţi (monoaminele nesulfonate) se dizolvă în acid clorhidric sau sulfuric diluaţi, se adaugă soluţia diazoderivatului şi dacă reacţia de cuplare merge încet se adaugă cîte puţin soluţie de sare tampon (CH_3-COONa, Na_2CO_3), aşa fel ca hîrtia de Congo să albăstrească slab (acid).

Aminele insolubile în acizi diluaţi (difenilamina, fenilnaftilamina etc.) se emulsionează cu un dispersant.

Aminele sulfonate solubile li se adaugă atît acetat de sodiu cît este necesar a neutraliza aciditatea soluţiei diazoderivatului cît şi a acidului ce rezultă din reacţie.

Cuplantele:

Acizii aminonaftolsulfonici, la cuplarea acidă, se dizolvă în apă, se adaugă acid clorhidric pînă la aciditate la Congo, obţinîndu-se o suspensie care se introduce în soluţia sării de diazoniu. Dacă reacţia merge încet se adaugă acetat de sodiu în aşa măsură ca hîrtia de Congo să arate o aciditate slabă.

La cuplare alcalină se adaugă sodă ca la cuplările cu fenol. Soda se introduce în porţiuni mici simultan cu introducerea soluţiei diazoderivatului în aşa fel ca soluţia să rămînă slab alcalină pentru a evita descompunerea diazoderivatului.

Scanned with OKEN Scanner

- Separarea coloranţilor azoici din masa de reacţie.

La sfîrşitul reacţiei de cuplare colorantul format dacă este lipsit de grupe solubilizante precipită total şi se separă prin filtrare (pigmenţii). Cei mai mulţi se află aproape total în soluţie alături de impurităţi solubile ca exces de componentă de cuplare, sodă, acetat de sodiu ş.a.

La precipitarea corectă a colorantului impurităţile trebuie să rămînă în soluţie.

Precipitarea coloranţilor se face fie prin salefiere fie prin acidulare. La precipitare prin salifiere se adaugă sare în cantitate strict necesară precipitării totale a colorantului fără a precipita şi impurităţile. Controlul se face aducînd o picătură din masa de reacţie pe hîrtie de filtru. Dacă aureola este colorată mai trebuie adăugată sare. Controlul cantităţii optime de sare se face determinînd greutatea specifică a filtrului stabilită în prealabil experimental.

Precipitarea prin acidulare se aplică coloranţilor foarte solubili în mediu alcalin, încît nu precipită prin salifiere.

Coloranţii bazici care formează cu acizii săruri solubile, se filtrează şi se precipită prin adăugarea unei sări minerale ale aceluiaşi acid. Filtrarea colorantului la filtru-plasă îndată după precipitare merge uşor. Prin şedere particulele colorantului se gelatinizează şi filtrarea nu se mai poate face. Prin încălzire şi răcire se recapătă forma filtrabilă.

3. Aparatura utilizată la fabricarea coloranţilor azoici

Reacţiile chimice care stau la baza formării coloranţilor azoici ca şi procedeele de separare şi condiţionare, fiind asemănătoare pentru toţi coloranţii azoici, permit fabricarea lor în instalaţii comune.

Aparatele de bază sînt căzile pentru reacţiile de diazo-

tare şi cuplare, în care se pregăteso şi soluţiile componenţilor intermediari. Corozivitatea redusă a mediului de reacţie permite construirea aparatelor din materiale simple ca lemnul de pin, betonul armat, dar şi fierul sau oţelul, care necesită căptuşeli antiacide sau caucicucate. Vasele metalice necăptuşite descompun catalitic diazoderivatul.

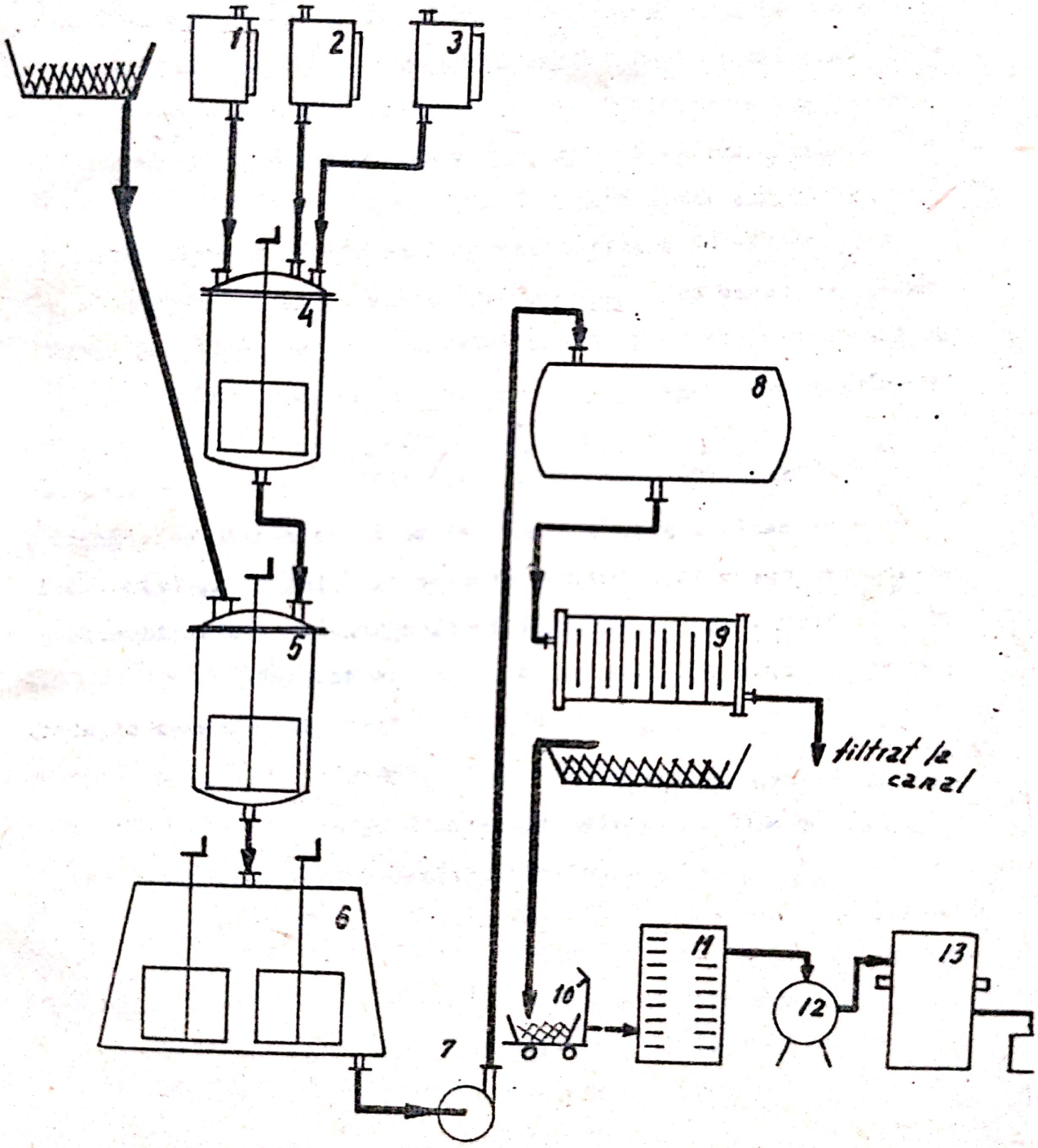
Lemnul rezistă acţiunii acidului sulfuric pînă la o concentraţie de 20% şi acidului clorhidric pînă la o concentraţie de 15%. Are conductibilitate termică redusă, pierderile de căldură în exterior se pot neglija. Rezistă bine pînă la temperatura de 110°C, care poate fi întîlnită în tehnologia coloranţilor.

Căzile sînt prevăzute cu agitatoare acţionate prin motor propriu sau transmisie comună. Turaţia agitatorului este de 20-25 ture pe minut.

Instalaţia pentru obţinerea coloranţilor poliazoţici are două-trei etaje pe care se plasează aparatele ca în schemă:

In schemă,1,2 şi 3 sînt vasele de măsură pentru acizi,baze şi soluţia de nitrit de sodiu. Căzile 4 au capacitate de 2.000-3.000 l, în care se prepară soluţiile componentelor de diazotare şi cuplare, se află la etajul II. La fabricarea coloranţilor poliazoici în vasele de la acest nivel poate avea loc şi diazotarea. Căzile 5 de 5.000-10.000 l, pentru diazotare şi cuplare, se află la etajul I.

Căzile finale de cuplare 6, de 10-40.000 l, se aşează la parter. Din cada 6, masa de reacţie este împinsă cu pompa 7 în vasul tampon 8 aşezat la etajul II, de unde se scurge în filtrul-presă 9. Turtele obţinute la filtrare se transportă la uscătorul 11 care poate fi de diverse tipuri. Colorantul uscat se macină în moara cu bile 12, apoi se aduce la concentraţia tip (tipizare) prin amestecare cu sulfat de sodiu anhidru în aparatul de



Scanned with OKEN Scanner

tipizare 13 și se ambalează în cutiile 14.

Răcirea în procesul diazotării și cuplării se face cu gheață adusă din buncărul 15 printr-un burlan. Efectul termic al procesului de diazotare și cuplare se datorește, în primul rînd, reacțiilor de diazotare și cuplare. Valorile calculate pentru reacția de diazotare oscilează în jurul unei valori medii de cca 25 Kcal/mol-gram, iar pentru efectul de cuplare - între 20-25 Kcal/mol-gram.

Procesele de diazotare și cuplare au loc în soluții diluate, ca urmare căldura datorită diferenței de concentrație a substanțelor care reacționează este mică și poate fi neglijată în calculul tehnologic.

4. Clasificarea coloranților azoici

După numărul grupelor azo aflate în moleculă, coloranții azoici se împart în coloranți monoazoici, disazoici, trisazoici și poliazoici. După proprietățile tinctoriale coloranții azoici pot forma grupe diferite ca în schema ce urmează:

- Coloranți azoici
  - Insolubili în apă
    - Solubili în grăsimi și solvenți organici
    - Pigmenți sau lacuri
    - Coloranți de developare
    - Coloranți plastosolubili (de dispersie)
  - Solubili în apă
    - Bazici
    - Acizi
    - Metalizabili
    - Direcți
    - Reactivi

Unele grupe tinctoriale pot cuprinde coloranți azoici cu mai mult de o singură grupă azo.

Studierea coloranţilor azoici în acest curs se face după clasificarea tinctorială de mai sus.

A. COLORANTI AZOICI INSOLUBILI IN APA

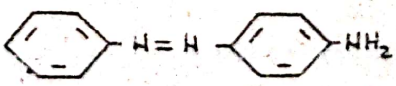
Anumite substanţe colorate sau albe, anorganice şi organice insolubile în apă, poartă numele de pigmenţi. In stare fin divizată pigmenţii se pot încorpora în masa diferitelor materiale, ca de exemplu cauciuc, mase plastice, fibre artificiale şi sintetice pe care le colorează sau se pot aplica pe suprafaţa diferitelor materiale prin intermediul diferitelor tipuri de lianţi.

Coloranţii azoici insolubili în apă aparţin mai multor categorii: solubili în grăsimi şi solvenţi organici, lacuri colorate, coloranţi de developare şi coloranţi plastosolubili (de dispersie).

Coloranţii azoici insolubili în apă în primul rînd sînt cei care, prin natura lor, sînt lipsiţi de grupe solubilizante ($-SO_3H$, $-COOH$). Asemenea coloranţi aminoazoici şi hidroxiazoici, sub formă de baze, sînt solubili în solvenţi organici, grăsimi şi ceruri, găsind aplicaţii largi în industria materialelor plastice colorate transparent. Coloranţii pentru grăsimi în general sînt lipsiţi de grupă nitrică sau atomi de clor, se cunosc sub numele de coloranţi Sudan.

1. Coloranţi azoici solubili în grăsimi şi solvenţi organici

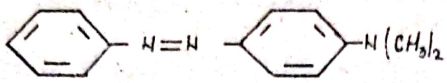
a) Coloranţi Sudan aminoazoici:

p-Aminoazobenzenul 

Este cel mai simplu colorant azoic folosit la colorarea grăsimilor, cerurilor, uleiurilor, în care se dizolvă. Este

important ca intermediar pentru obținerea coloranților disazoici.

Galben Sudan 2G



anilină ⟶ dimetilanilină

S-a folosit la colorarea untului, margarinei, interzis acum în industria alimentară, fiind găsit cancerigen.

Alți coloranți Sudan aminoazoici:

Galben pentru ulei, anilină ⟶ β -naftilamină

Brun Sudan RRN α -naftilamină ⟶ -m-fenilendiamină

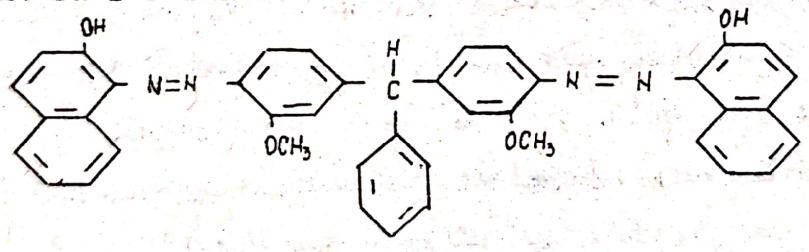
Brun Sudan R α -naftilamină ⟶α-naftilamină

b) Coloranți Sudan hidroxiazoici:

Oranj Sudan S anilină ⟶ rezorcină

Oranj Sudan R anilină ⟶β - naftol

Roșu Ceres, este un derivat trifenil metanic, disazoic, rezistent la sublimare:

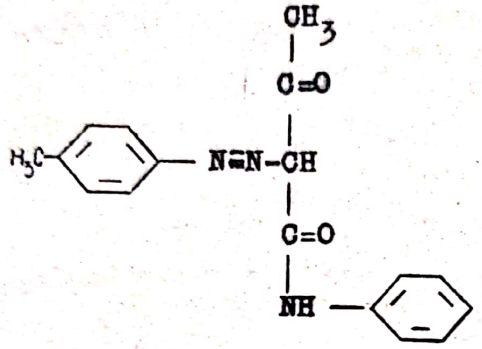


Coloranții de tip Sudan arătați mai sus au proprietate de a migra sau difuza în materialul aplicat (pictură). Neajunsul migrării se înlătură dacă în vecinătatea grupei azo a colorantului se introduc grupele Cl, CH_3, NO_2 sau OCH_3 (vezi Roșu Ceres).

Prezența grupei nitrice și a clorului în restul de anilină micșorează solubilitatea în uleiuri și spirt, mărind rezistența la lumină. Înlocuind β -naftolul cu anilida acetilacetică sau cu azotoli crește greutatea moleculară a colorantu-

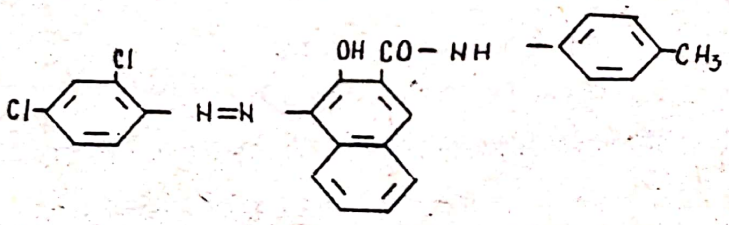
lui mărind stabilitatea față de solvenți.

Galbenul Hausa G, se obține din m-nitro-p-toluidină și anilida acetilacetică:



Este insolubil în ulei, cu bună rezistență la lumină, înlocuind cromatul de plumb toxic.

Roșu permanent FRL extra, se obține cu 2,5-dicloranilina și p-toluidida acidului 2-hidroxi-3-naftoic.



2. <u>Pigmenți azoici sau lacuri colorate</u> sînt coloranți azoici cu grupe sulfonice sau carboxilice solubili ca săruri de sodiu în apă, dar insolubili în grăsimi, spirt, uleiuri.

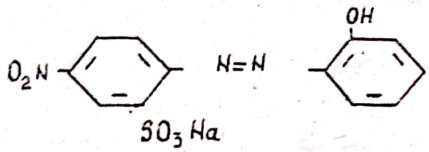
Pigmenți-lacuri, se obțin din săruri de sodiu ale unor coloranți azoici aflați în soluție și precipitarea lor ca săruri de calciu sau bariu insolubile și colorate prin adăugare de clorură de calciu sau bariu. In timpul precipitării colorantului se adaugă ca umplutură sau substrat, sulfat de bariu sau de calciu. Sărurile de bariu sau de calciu se pot adăuga chiar în timpul procesului de cuplare cînd colorantul se depune sub formă de sare de bariu sau calciu.

Nuanțele lacurilor coloranților sînt influențate de metoda

de obţinere, condiţiile de precipitare, temperatura, gradul de măcinare, Prezenţa grupei sulfonice în poziţia orto faţă de grupa azo măreşte insolubilitatea în apă.

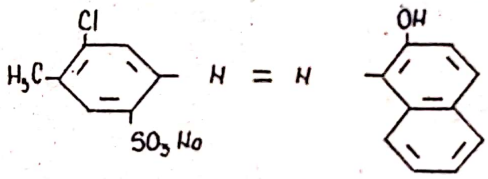
Aminele diazotabile folosite la cuplare cu β -naftol sînt, în general, derivaţi de anilină care au în moleculă grupe $-CH_3$, Cl, NO_2 (rar) şi obligator o grupă sulfonică.

Roşu de lac P



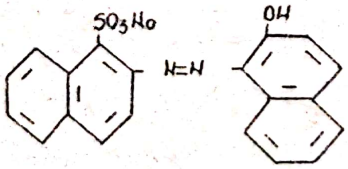
acid p-nitroanilin-o-sulfonic ⟶ β -naftol (sare de bariu)

Roşu de lac C

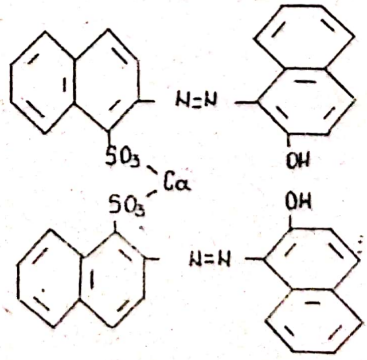


acid 2-clor-4-aminotoluen-5-sulfonic ⟶ β -naftol (sare de bariu sau calciu)

Roşu Litol R se obţine la diazotarea acidului 2-naftilamin -1-sulfonic (acid amino-Tobias) şi cuplare cu β -naftol.
Roşu Litol R este sarea de sodiu ea însăşi greu solubilă.
Roşu Litol 3BN este sarea de calciu



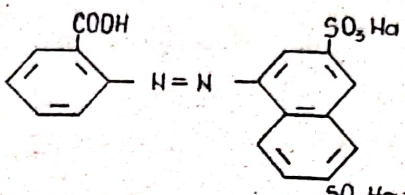
Roşu Litol R



Roşu Litol 3BN

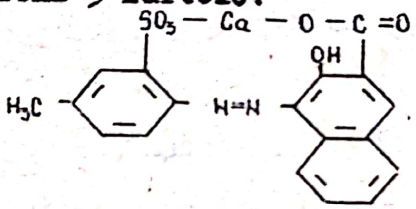
In afară de β -naftol se utilizează şi alte componente de cuplare: acizi β -naftol-sulfonici (Sare R, Sare G), acidul hidroxinaftoic şi diverşi azonaftoli.

Pigment Ecarlat BB



acid antranilic → sare R

Rubin Litol BN se obţine din acid 4-aminotoluen-3-sulfonic şi acid 2-hidroxi-3-naftoic:

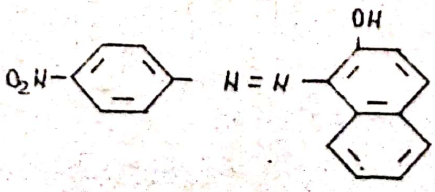


Săruri de calciu şi bariu pot forma şi alţi coloranţi cu structuri asemănătoare.

3. Coloranţi azoici de developare

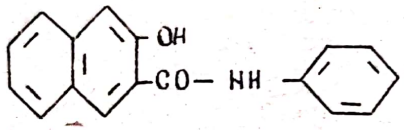
Coloranţii de developare sînt pigmenţi azoici care se prepară direct pe materialul textil folosind atît amine diazotate cît şi componente de cuplare lipsite de grupe solubilizante ($-SO_3H$, -COOH).

In 1880 Read Holliday impregnează bumbacul cu o soluţie alcalină de β -naftol, apoi, după uscare, tratează materialul cu o soluţie de p-nitro-anilină diazotată răcită cu gheaţă (developare), obţinînd colorantul Roşu-para



β-Naftolul nu are afinitate faţă de fibra de bumbac, după impregnare materialul trebuie uscat, ceea ce determină repartiţia inegală şi oxidarea parţială a β-naftolului obţinîndu-se vopsiri neuniforme.

In 1812 L.Laska şi A.Zitschen înlocuiesc β-naftolul cu Azonaftol A (Naftol AS) obţinut prin acilarea anilinei cu acid 2-hidroxi-3-naftoic.



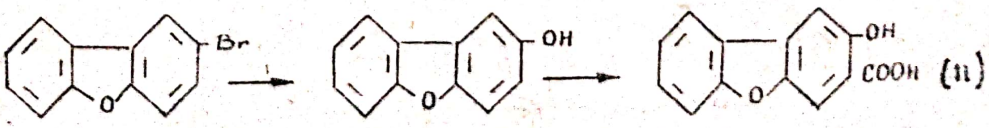
(I)

care, prin grupa -CO-NH- capătă afinitate faţă de fibră nefiind necesară uscarea.

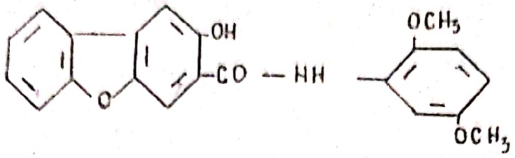
Numărul compuşilor de tip Azonaftol a crescut prin înlocuirea în compusul (I) a anilinei cu alte amine (o-toluidină, m-nitroanilină, o- şi p-anisidină, α- şi β-naftilamină, 5-clor-2-metilanilină ş.a.). Cu azonaftolii derivaţi ai acidului hidroxinaftoic, se obţine o gamă variată de nuanţe portocalii, roşii şi bordo.

Pentru coloranţi cu nuanţe brune se folosesc arilidele acidului 3-hidroxi-dibenzofuran-2-carbonic (II) şi acidului 2-hidroxi-carbazol-3-carbonic (II).

Compusul (II) se prepară prin bromurarea în tertraclorură de carbon a dibenzofuranului, hidroliza 3-bromdibenzofuranului prin topire cu hidroxid de sodiu de 16% în prezenţa prafului de cupru la 250°C şi 30-32 atmosfere în decurs de 18 ore, randament 75-80%. 3-Hidroxi-dibenzofuranul, încălzit la 265°C şi 4-5 atmosfere trece în acid 3-hidroxi-dibenzofuran-2-carbonic, randament 84%:

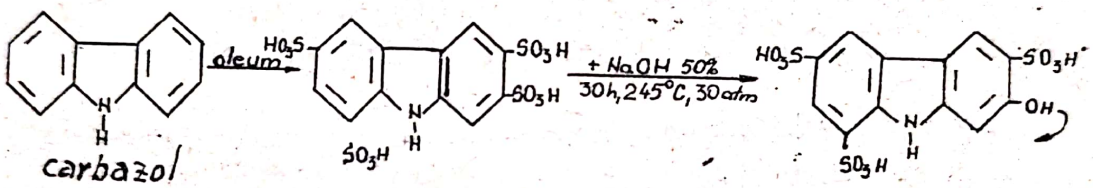


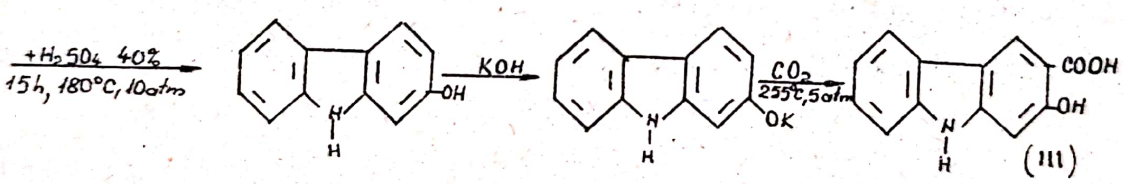
Naftol AS-BT se obţine prin acilarea cu produsul (II) a 2,5-dimetoxianilinei:



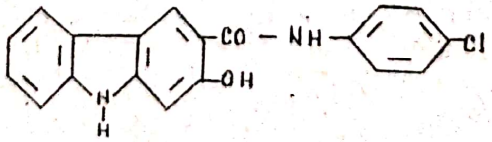
Naftol AS-BT

Compusul (III) se obţine după schema:





Naftol K(AS-LB) se obţine prin acilarea cu produsul (III) a p-cloranilinei

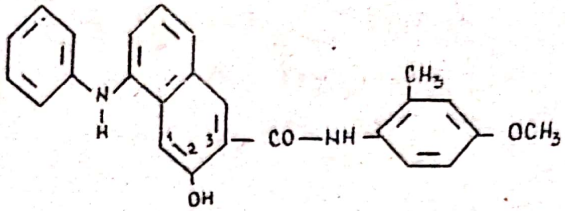


Naftol K (AS-LB)

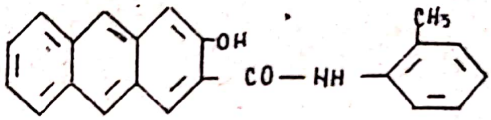
Pentru obţinerea coloranţilor de developare negri se folosesc arilidele acidului 2-hidroxi α -benzocarbazol-3-car-

bonic:

Naftol AS-SR, se obţine cu 4-metoxi-2-metilanilina

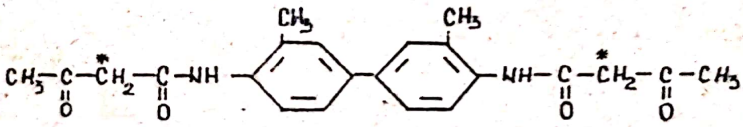


Culori verzi se obţin folosind arilidele acidului 2-hidroxi-antracen-3-carbonic. Naftol AS-SR se obţine cu o-toluidină:



Vopsiri galben-verzui pure se obţin cu arilidele acizilor β-ceton-carbonici, mai importante fiind ale acidului acetilacetic.

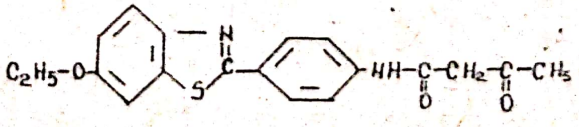
Naftol AS-G este o-tolidina simetrică a acidului acetilacetic



Cuplarea se face la atomul de carbon marcat cu asteric.

Vopsirile galbene obţinute au rezistenţă mijlocie la lumină şi substantivitate relativ slabă.

Creşterea substantivităţii are loc legînd radicalul acetilacetic de un derivat al benztiazolului ca în Naftol AS-LG.



Baze rezistente (azoamine)

Pentru cuplare cu Azonaftol (developare) au fost selecționate anumite amine aromatice care îndeplinesc cel mai bine condițiile de cuplare, culoare și de rezistență, numite "baze rezistente","azoamine" sau "azobaze"(cele fabricate în R.S. România).

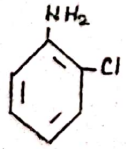
Bazele rezistente sau azoaminele trebuiesc diazotate pentru a obține săruri de diazoniu solubile, necesare developării colorantului, operație care în sectoarele de vopsitorie nu este dorită.

Fabricile de coloranți prepară bazele rezistente gata diazotate și stabilizate prin una din metodele arătate anterior, care duc la unul din tipurile de sare de diazoniu stabilizate (săruri duble, antidiazotați, diazoaminoderivați și antidiazosulfonați).

Formele stabile ale diazoderivaților bazelor rezistente (azoamine) în practica vopsitoriei poartă numele de "săruri rezistente". Urmează în paralele cîteva "baze rezistente" și "sărurile rezistente" respective.

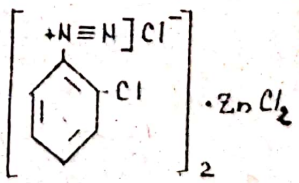
Baze rezistent (azoamine)

Baza de galben rezistent GC



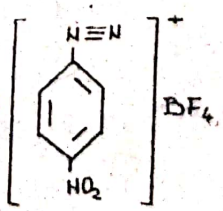
Săruri rezistente

Sare de Galben rezistent GC



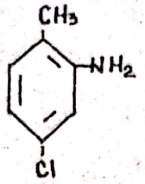
Baza de roșu rezistent GG

Sare de roșu rezistent GG

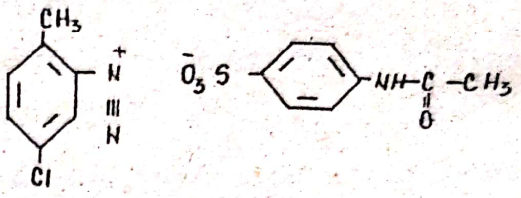


Barofluorura p-nitroanilinei diazotate

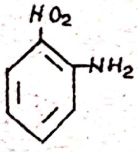
Baza de roşu rezistent KB
(4-cloro-2-aminotoluen)



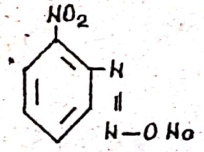
Sare de roşu rezistent KB
(acid acetanilid-4-sulfonic-diazoarilsulfonat)



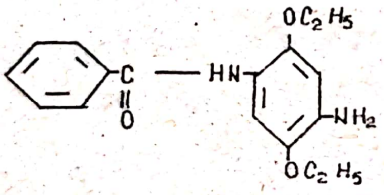
Baza de oranj rezistent GR
(o-nitroanilină)



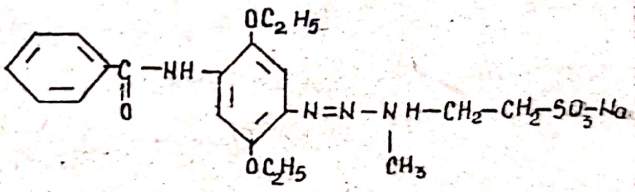
Sare de oranj rezistent GR
(antidiazotat)



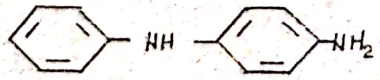
Baza de albastru rezistent BB



Sare de albastru rezistent BB
(diazoaminoderivat)



Baza de albastru variamin RT



Sare variamin albastru RT
(diazosulfonat)

Vopsirea materialului se face introducîndu-l în baia de impregnare care conţine soluţia Azonaftolului, după care se stoarce sau se centrifughează. Astfel impregnat materialul se

introduce în baia de cuplare care conţine diazoderivatul.

4. Coloranţii azoici de dispersie (plastotolubili)

Pentru vopsirea fibrelor hidrofobe (acetilcelulozice, poliamidice etc. se folosesc anumiţi coloranţi azoici şi antrachinonici) insolubili în apă, dar care se pot aduce în apă sub formă fin dispersată. Procesul vopsirii constă în solvirea colorantului de către fibra pe care se depune.

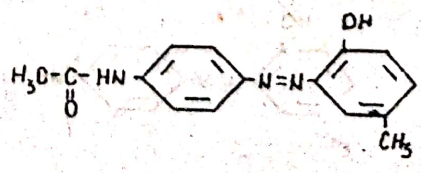
Obţinerea formei fin disperste se face pe cale mecanică în dezintegratoare de diverse tipuri. Turtele coloranţilor obţinute la filtrare se amestecă cu diverşi agenţi tensioactivi şi trec în aparatele de măcinare. Se usucă la 45°C şi se repetă măcinarea. Regimul de dispersare poate varia după natura coloranţilor. Vopsirea fibrelor hidrofobe este înlesnită de prezenţa în molecula colorantului a grupelor $-NH_2$ şi $-OH$, de greutatea mică a moleculei şi de caracterul aproape neutru sau bazic al flotei de vopsire.

Trecerea coloranţilor azoici insolubili în formă dispersă stabilă este uşurată de prezenţa în moleculă a grupelor hidroxialchilaminice: etanolaminică $-NH-CH_2-CH_2-OH$, dietanolaminică $-N\begin{matrix}CH_2-CH_2-OH\\CH_2-CH_2-OH\end{matrix}$; etanoloxietanolaminică $-NH-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-OH$.

Derivaţii de anilină care conţin grupa nitrică sau halogeni în poziţiile 2,4 şi 6, prin diazotare şi cuplare cu componente de cuplare benzenice duc la obţinerea de coloranţi dispersabili cu nuanţe de la galben la roşu şi albastru (coloranţi Celiton)

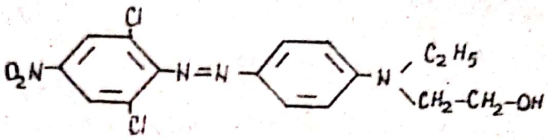
- Galben Celiton rezistent G

(p-aminoacetanilidă ⟶ p-crezol)

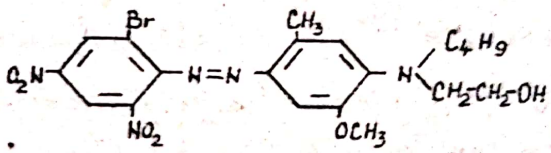


- Oranj Celiton rezistent B
(p-nitroanilină ⟶ N-etil-hidroxi-etilanilină)

- Brun Celiton rezistent 3B
(2,6-dicloro-4-nitroanilină ⟶ N-etil-hidroxietilanilină)



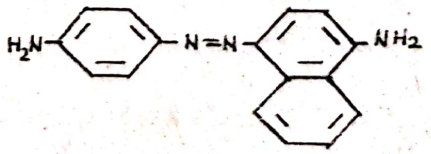
- Albastru Celiton ronjabil 3R
(6-brom-2,4-dinitroanilină → N-butil-hidroxietil-2-metoxi-5-metilanilină)



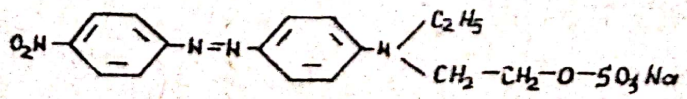
Coloranţii Celitasol sînt coloranţi disazoici care se obţin direct pe fibră. Unele amine simple, uşor dispersabile (p-amino-azobenzen, o-dianisidină, alfa-naftilamina) sau coloranţi dispersabili care conţin grupă aminică liberă, pot fi absorbiţi pe fibrele sintetice şi, ulterior, diazota şi cupla cu diverse componente de cuplare obţinîndu-se vopsiri de la galben auriu la negru, în afară de verde.

Componentele de cuplare folosite sînt fenolul, rezorcina, β-naftolul, acidul 2-hidroxi-3-naftoic.

- Negru Celitazol A diazotabil
(p-fenilendiamină ⟶ α-naftilamină)



Pentru imprimarea ţesăturilor sînt necesare forme solubile în apă ale coloranţilor (coloranţi Solacet).
(p-nitroanilină ⟶ acid anilin-N-etil-hidroxietilsulfuric)

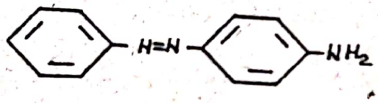


B. COLORANTI AZOICI SOLUBILI IN APA

1. Coloranţi bazici (cationici), conţin în moleculă una sau mai multe grupe aminice fiind lipsiţi de grupele acide $-SO_3H$, $-COOH$.

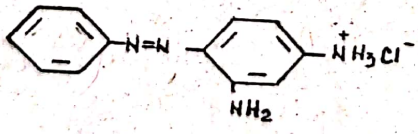
Acizii minerali sau acizii acetic, oxalic formează cu grupa aminică săruri solubile. Vopsesc direct fibrele de lînă, mătase şi pielea tăbăcită vegetal, iar bumbacul, după mordantare cu tanin şi emetic.

Sub formă de sare liberă unii se solubilizează în solvenţi organici, servind la colorarea lacurilor transparente. Din numărul mic al coloranţilor azoici bazici face parte primul colorant azoic, Galbenul de anilină (p-aminoazobenzenul)



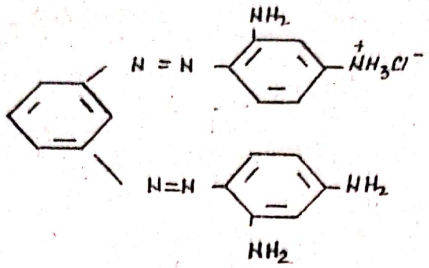
descoperit în 1839, fiind important ca intermediar pentru obţinerea coloranţilor disazoici. Se dizolvă în grăsimi, ceruri, uleiuri, pe care le colorează.

- Crisoidina este clorhidratul colorantului obţinut din anilină şi metafenilendiamină



- Crisoidina R (anilină ⟶ m-toluilendiamină)

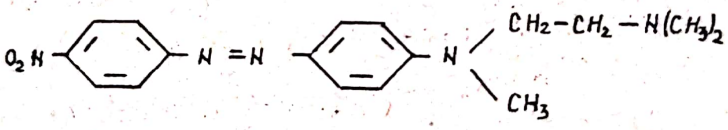
Brunul Bismark G, se obţine la diazotarea a trei moli m-fenilendiamină cu doi moli nitrit de sodiu; cu acid clorhidric diluat, formează soluţie:



Coloranţii bazici, puţini la număr, au avut oarecari utilizări la vopsirea pieilor, a hîrtiei etc. în culori cu rezistenţe mediocre.

Descoperirea fibrelor poliacrilonitrilice face să crească importanţa coloranţilor bazici care, aplicaţi pe aceste fibre, dau vopsiri foarte rezistente.

Intensitatea vopsirilor şi rezistenţa lor depinde de gradul de bazicitate al colorantului. Bazicitatea este mai mare dacă grupa aminică substituită este legată de o catenă laterală şi nu direct de ciclul aromatic (I)

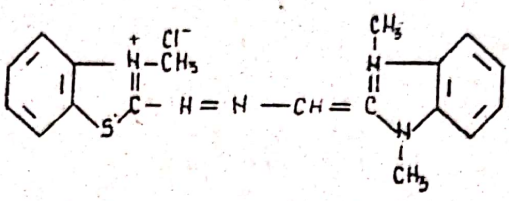


(I)

Colorantul (I) vopseşte fibrele polinitriloacrilice în oranj, cu bună rezistenţă la lumină. Prin cuaternizarea atomului de azot din catenă, bazicitatea creşte şi mai mult.

Importanţi sînt coloranţii bazici cuaternizaţi în heterociclu, ca în compuşii azometinici (II), derivaţi de 1,2,4-triazol (III), benzimidazol (IV) etc.

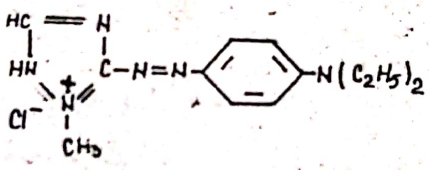
Colorantul (II)



(II) galben

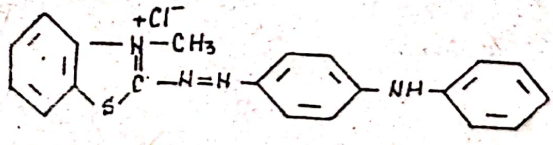
se obţine prin diazotarea 2-amino-benztiazolului şi cuplare cu 2-metilen-1,3-dimetilbenzimidazol şi alchilare ulterioară.

Colorantul (III) roşu este derivat triazolic



(III) roşu

Colorantul albastru(IV) este un derivat benztiazolic



(IV) albastru

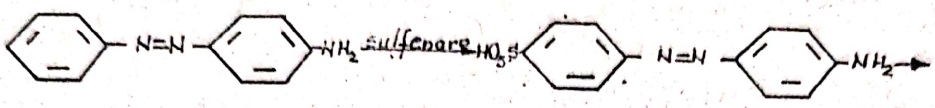
2. <u>Coloranţi azoici acizi (anionici)</u>

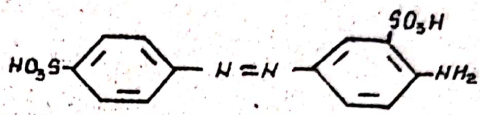
a) <u>Coloranţi monoazoici acizi benzen azobenzen</u>

In această grupă se întîlnesc nuanţe galbene, portocalii, roşii şi albastre. Se folosesc la vopsirea lînei, mătasei, pielii, a fibrelor poliamidice, la prepararea coloranţilor negri

de amestec şi a cernelurilor. Se comercializează sub forma sărurilor de sodiu.

Galben acid rezistent (Acilan galben extra) se obţin prin sulfonarea aminoazobenzenului cu formarea intermediară a acidului monosulfonic:



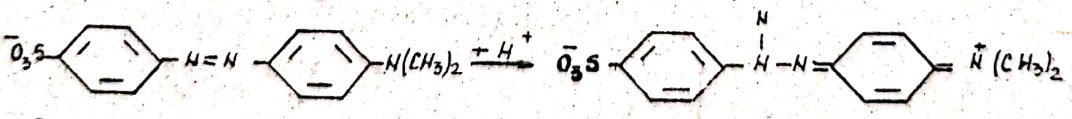


Galben acid rezistent

Ambii derivaţi, mono- şi disulfonic, sînt folosiţi mai ales ca intermediari pentru obţinerea altor coloranţi.

Metiloranjul (Heliantina) se obţine prin diazotarea acidului sulfanilic şi cuplare cu dimetilanilina:

Se foloseşte ca indicator. In mediu alcalin sau neutru este galben cu structură azoidă, în mediu acid prin fixarea unui proton trece în forma chinoidă roşie, virajul are loc la intervalul de pH 3,1-4,5:

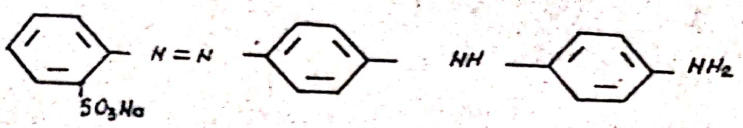


forma azoidă, galben — forma benzoidă, roşu

Oranj IV (Tropeolin OO)

acid sulfanilic ⟶ difenilamină

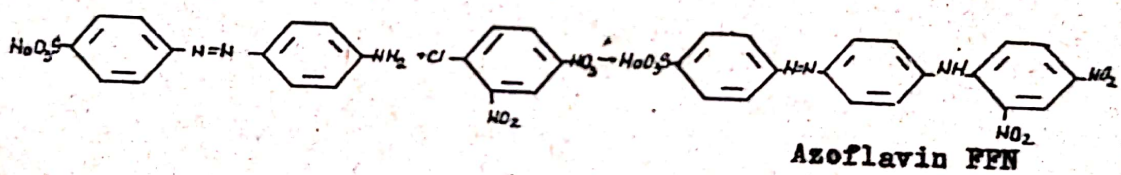
Galben metanil (Tropeolin G)



acid metanilic ⟶ difenilamină

Oranj IV şi Galbenul metanil în mediu acid virează spre roşu. Pentru a evita virajul spre roşu la derivaţii difenilaminei se introduc grupe nitrice în moleculă. Grupele nitrice se pot introduce pe cale directă, astfel:

Azoflavin FFN se obţine prin condensarea colorantului galben acidul p-aminoazobenzenmonosulfonic cu 2,4-dinitroclorbenzenul în prezenţa carbonatului de sodiu:

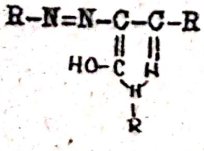


Azoflavin FFN

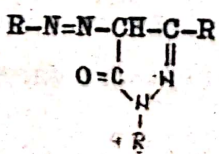
Azoflavin FFN nu virează în roşu în mediu puternic acid. Se utilizează la vopsirea mătasei naturale în galben pur, rezistent la lumină.

b) Coloranţi monoazoici acizi benzenazopirazolonici

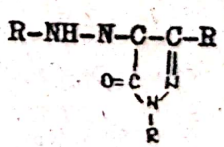
Coloranţii cu nucleu pirazolonic pot fi reprezentaţi prin una din formulele (I),(II) şi (III):



(I) forma azo-enolică

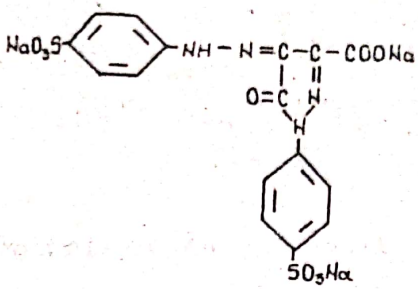


(II) forma azo-cetonică



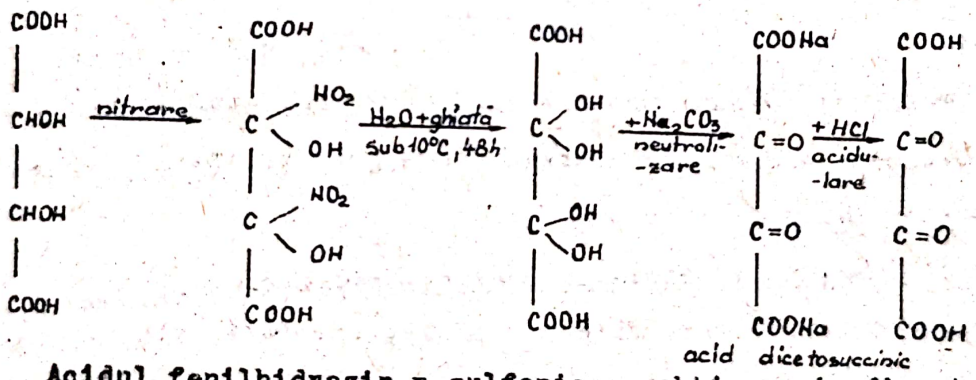
(III) forma cetonhidrazonică

Tartrazina

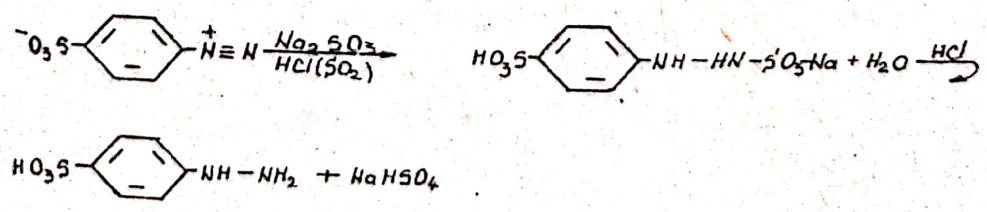


Deşi cei mai mulţi coloranţi pirazolonici se obţin după schema cuplării azoice, derivatul pirazolonic avînd rolul de cuplantă, cuplînd în poziţia orto faţă de grupa hidroxilică a formei azoenolice, Tartrazina se obţine prin alt mecanism, prin condensarea sării de sodiu a acidului fenilhidrazin-p-sulfonic cu acidul dicetosuccinic.

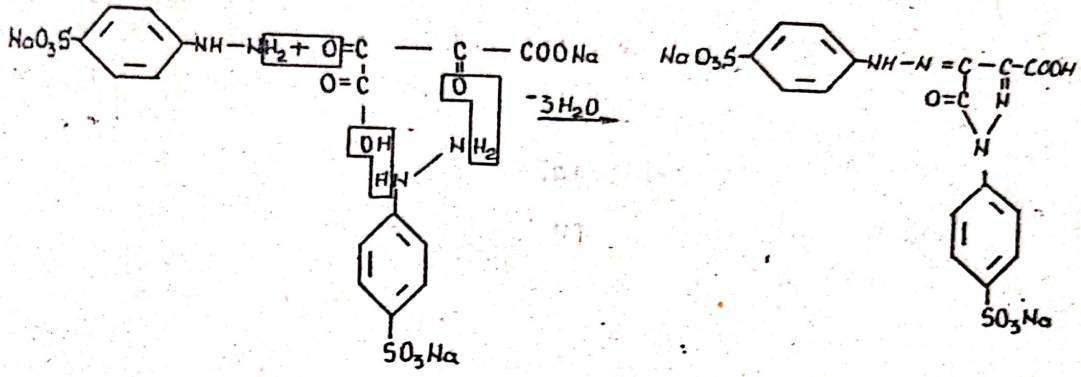
Dicetosuccinatul de sodiu se obţine din acid tartric după schema:



Acidul fenilhidrazin-p-sulfonic se obţine prin diazotarea acidului sulfanilic şi reducerea diazoderivatului cu sulfit de sodiu şi acid clorhidric sau bioxid de sulf:

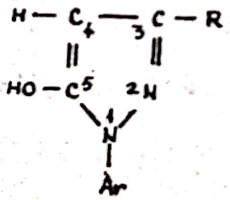


acid fenilhidrazin-p-sulfonic



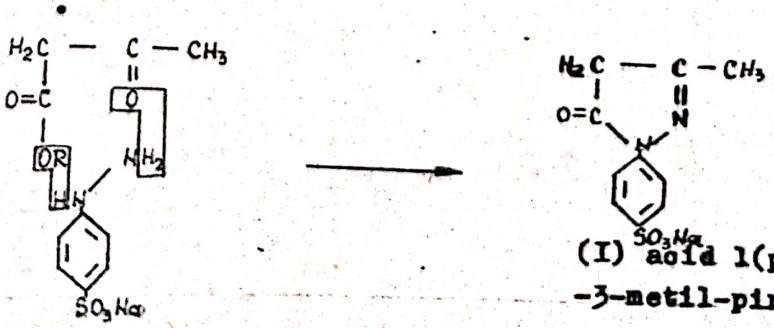
Tartrazina

Tartrazina este un colorant galben viu, cu rezistență bună la lumină. Cu sărurile de aluminiu sau bariu formează lacuri. Dacă compusul pirazolonic are rolul componentei de cuplare, cuplarea se face la carbonul 4:



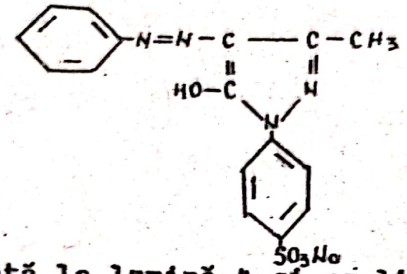
Dacă radicalul aril (Ar) conține o grupă aminică atunci compusul pirazolonic se poate diazota:

Acidul 1(p-sulfofenil)-3-metil-pirazolon-5(I) este o componentă de cuplare folosită mult, obținîndu-se prin condensarea acidului fenilhidrazin-p-sulfonic cu ester acetilacetic:



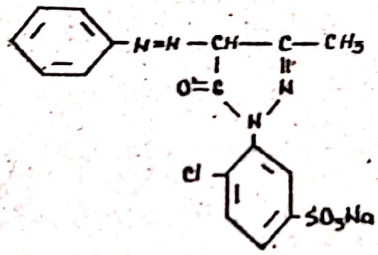
(I) acid 1(p-sulfofenil)-3-metil-pirazolon-5

Flavazin L, se obţine prin cuplarea anilinei diazotate cu componenta (I):



Are rezistenţă la lumină 4 şi egalizează bine.

Galben rezistent pentru lînă 3 GL

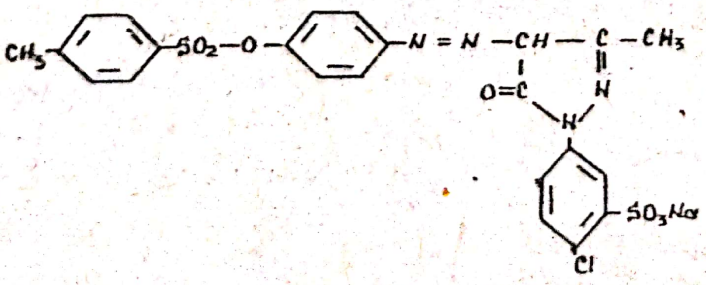


anilină ⟶ acid 1(2-clor-5-sulfofenil)-3-metil-pirazolon-5.

Are rezistenţa la lumină 6-7.

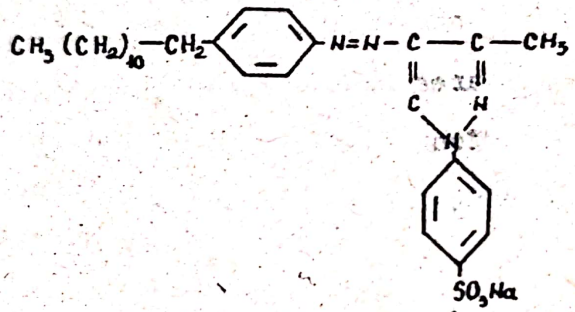
Coloranţii "Polar" se caracterizează prin restul de acid p-toluen-sulfonic care se introduce prin esterificarea grupei hidroxilice din p-aminofenol constituind componenta diazotabilă. Sînt rezistenţi la prelucrări umede şi piuare ex:

Galben Polar 5G



Rezistenţa la prelucrări umede se obţine micşorînd solubilitatea colorantului şi creşterea greutăţii moleculare care se obţine introducînd în molecula colorantului resturi lungi de hidrocarburi alifatice sau resturi alchilice, arilice, benzoil şi benzoilsubstituite în componentele de cuplare.

Carbolan galben 3 GS se obţine prin diazotarea dodecilanilinei şi cuplare cu 1 (p-sulfofenil)-3-metilpirazolon-5:

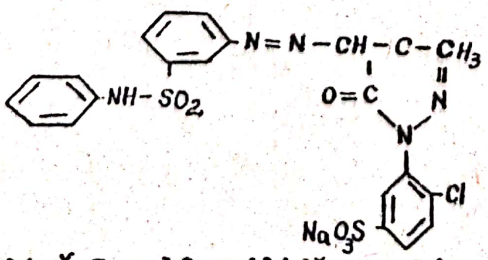


Vopseşte lîna cu rezistenţă bună la lumină şi prelucrări umede.

Alături de rezistenţă la lumină şi prelucrări umede coloranţii acizi necesită şi o bună egalizare a vopsirilor. Legătura de tip sare între colorant şi fibră poate fi întîrziată înlocuind grupa sulfonică prin grupa sulfonamidică (coloranţi Supramin).

Prezenţa în moleculă a grupelor -COOH, Cl, $-NO_2$ $-CH_3$, $-OCH_3$ în poziţia orto faţă de grupa azo sau faţă de grupele auxocrome duc adesea la creşterea rezistenţei coloranţilor.

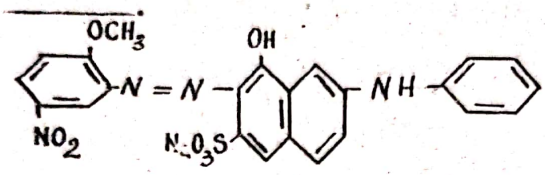
- Galben Supramin 3 GL



anilină-3-sulfoanilidă → 1(2-clor-5-sulfofenil)-3-metil-pirazolon-5

Posedă bună egalizare şi rezistenţă la lumină 6-7

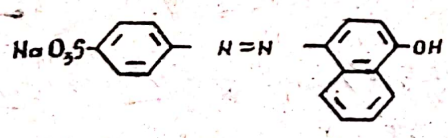
- Maron Supramin R

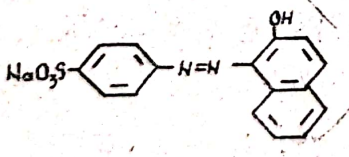


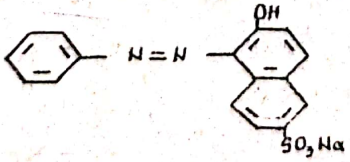
2-amino-4-nitroanisol ⟶ acid n-fenil-gama

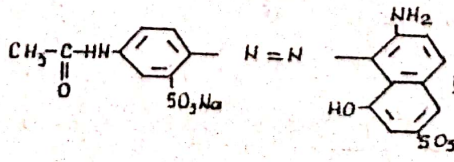
c) Coloranţi monoazoici acizi benzen azo naftalen

Introducerea nucleului naftalenic în molecula colorantului are efect batocrom. Culoarea este influenţată steric de poziţiile ocupate de grupa sulfonică şi poziţiile de cuplare în alfa sau beta a nucleului naftalenic:

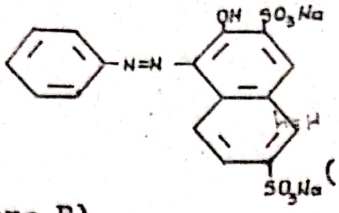
Oranj I  virează cu alcalii

Oranj II  nu virează cu alcalii

Oranj GG 

(anilină ⟶ sare G)  Roşu antralan G

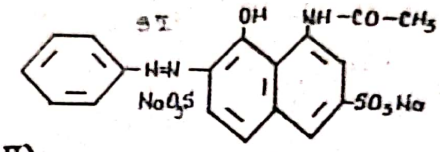
Ponso G



(anilină ⟶ sare R)

Roşu antralan G

(acid acetil-p-fenilendiamin-o-sulfonic ⟶ acid gama



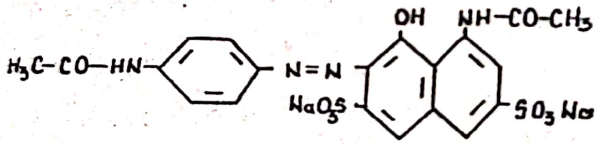
Roşu aminonaftol G

(anilină ⟶ acid acetil H)

Vopseşte lîna în roşu, pur, rezistent la lumină, cu bună egalizare. Neacetilat are nuanţă violaceea nerezistentă.

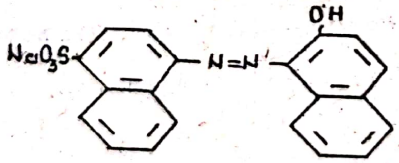
Roşu aminonaftol 6B

(acetil-p-fenilendiamina ⟶ acid acetil H)



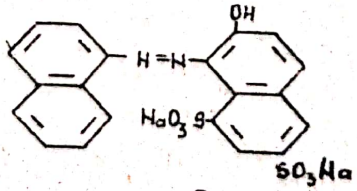
d) Coloranţi monoazoici acizi naftalen azo naftalen

Roşu rezistent AV



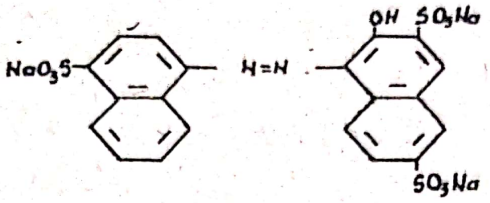
acid naftionic ⟶ β-naftol

Cristal Ponso 6A



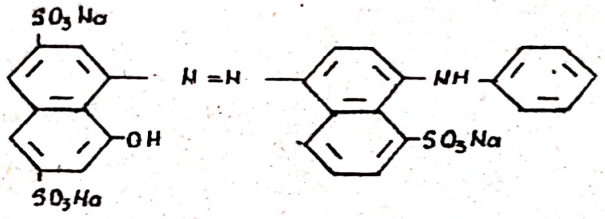
α-naftilamină ⟶ sare G

Bordo S (Amarant)



acid naftionic ⟶ sare R)

Albastru acid R



acid H ⟶ acid fenil-peri)

b) Coloranţi disazoici acizi

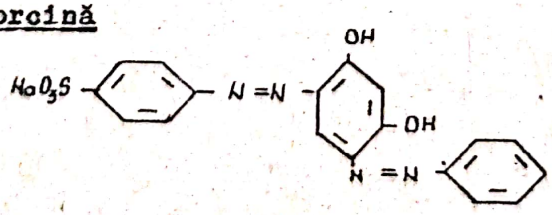
Insemnînd aminele cu A, diaminele cu D şi componentele de cuplare cu C, se pot forma trei tipuri de coloranţi disazoici:

- primari A ⟶ C ⟵ A'
- secundari simetrici C ⟵ D ⟶ C'
- secundari asimetrici A ⟶ C ⟶ C'

- Coloranţii disazoici primari (A ⟶ C ⟵ A'

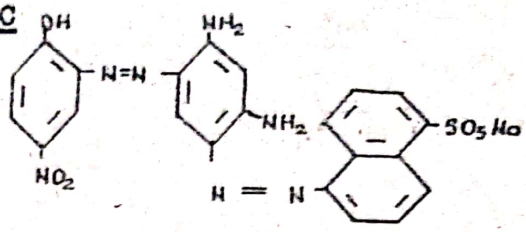
Se obţin folosind componente de cuplare (C) capabile de a cupla cu doi sau chiar cu trei diazoderivaţi: rezorcina, metafenilendiamina şi acizi aminonaftolsulfonici.

Brun de rezorcină



acid sulfanilic $\xrightarrow{1}_{acid}$ rezorcină $\xleftarrow{2}_{alc.}$ anilină

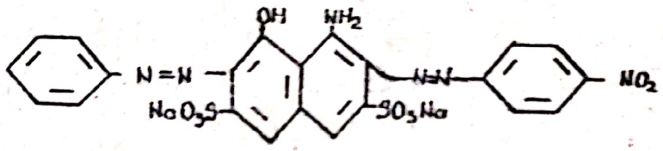
Brun metacrom BC



4-nitro-2-aminofenol —1→ metafenilendiamină ←2— ac.Laurent

slab acid neutru

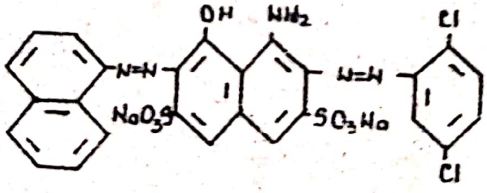
Albastru negru acid 10 B(Acilan negru 10B)



anilină ——→ ac.H ←—— p-nitranilină

bazic acid

Verde acid rezistent B



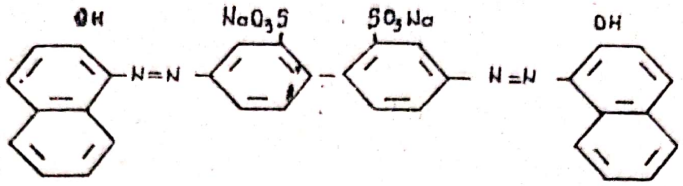
∝-naftilamină ——→ acid H ←—— 2,5-dicloranilină

alcalin acid

- Coloranţi disazoici secundari simetrici(D ←— D —→C')'

Se obţin cu diamine (D) care se pot tetraazota şi cupla cu două componente de cuplare identice C,C - sau diferite - C,C;C'. Astfel de coloranţi valoroşi se obţin cu benzidina substituită în poziţiile 2,2' care formează coloranţi aicisi lipsiţi de substantivitate pentru bumbac.

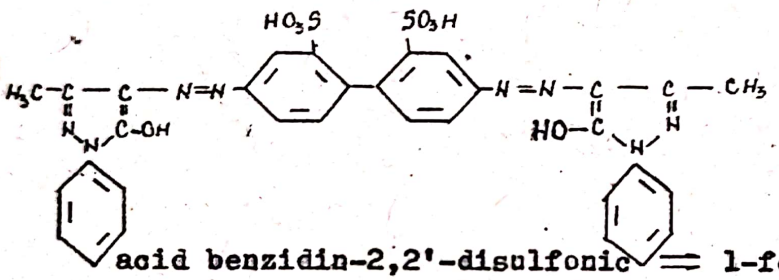
Roşu acid antracen G



acid benzidin 2,2'-disulfonic ⟹ β-naftol

Vopseşte lîna în baie neutră, cu rezistenţă bună la spălat şi mijlocie la lumină, 3-4.

Galben acid 42(Galben sulfon R)

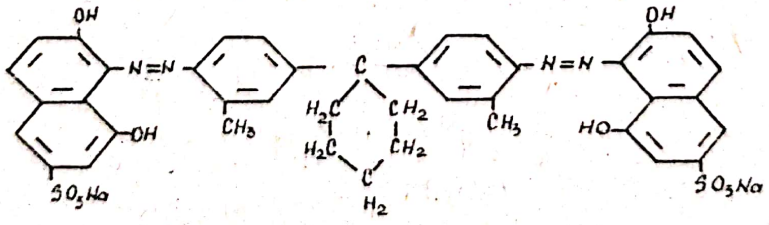


acid benzidin-2,2'-disulfonic ⟹ 1-fenil-3-metil-5-pirazolon-5

Rezistenţă la lumină şi spălat,4.

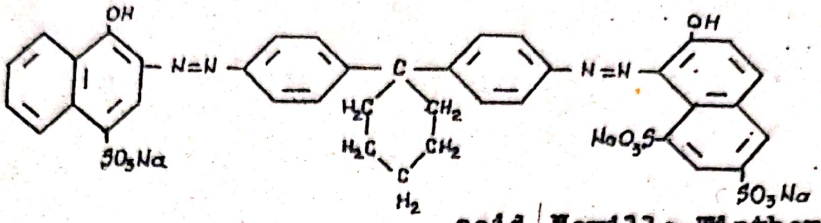
Prin condensarea ciclohexanonei cu anilină, o -toluidină, o-anisidină, se obţin diamine care prin tetraazotare pot cupla două componente identice sau diferite formînd coloranţi cu rezistenţă apropiate la spălat.

Roşu supranol rezistent BB



1,1-Di-(4-amino-3-metilfenil)-ciclohexan ⟹ acid 2,8-dihidroxi-naftalin-6-sulfonic

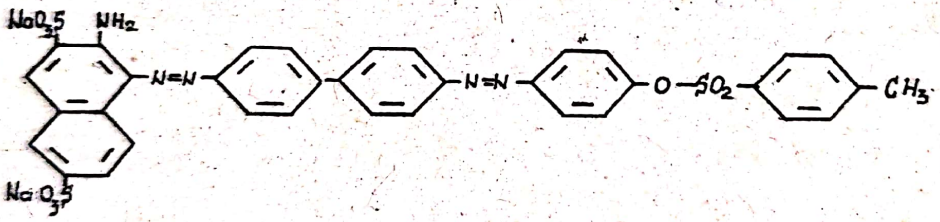
Ecarlat Supranol acid FS



1,1-Di-(4-aminofenil)-ciclohexan → acid Neville-Winther / acid G

Dacă la cuplarea benzidinei tetraazotate una din componentele de cuplare este fenolul, după obţinerea colorantului grupa hidroxilică se acilează cu p-toluensulfoclorură mărind rezistenţa la lumină şi spălat (col.Polar).

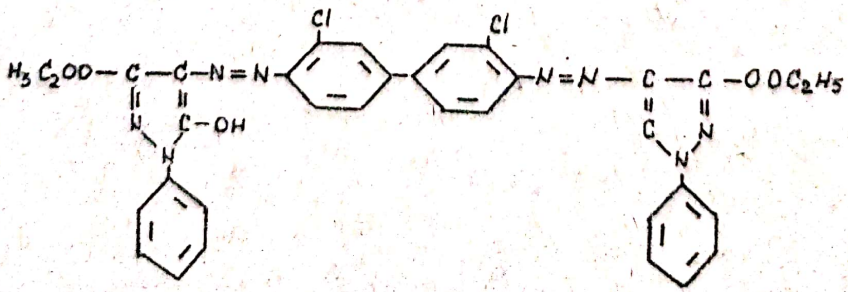
Oranj Polar R



acid amino R←benzidină ——→ fenol acilat cu p-toluensulfoclorură

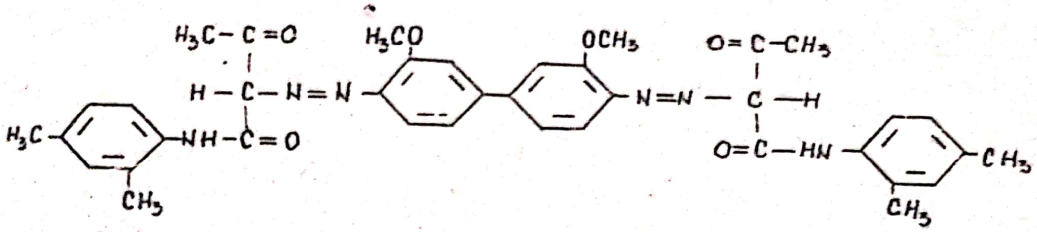
Pigmenţi disazoici. Unii coloranţi disazoici derivaţi ai benzidinei lipsiţi de grupe solubilizante, având stabilitate remarcabilă, se folosesc la colorarea cauciucului.

Roşu Vulcan rezistent B



3,3'-diclorbenzidină ⟹ 1-fenil-3-carbetoxi-5-pirazolonă

Oranj Vulcan rezistent GG

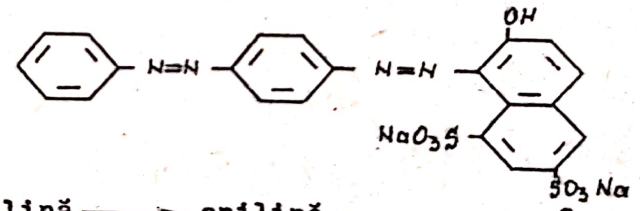


o-dianisidină ⟹ 2,4-xilidida acetilacetică

- Coloranţi disazoici secundari asimetrici (A ⟶ C ⟶ C')

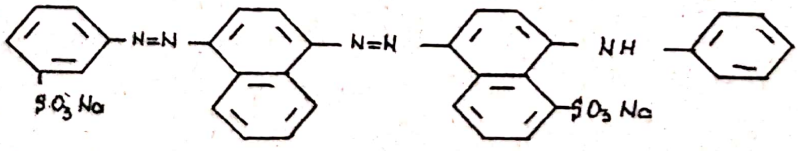
Se obţin din coloranţii monoazoici care posedă o grupă aminică în poziţia para faţă de grupa azo, capabilă de a se diazota şi cupla mai departe o altă componentă de cuplare. Din punct de vedere tinctorial se pot grupa în coloranţi acizi, cromatabili şi direcţi avînd rezistenţă bună la lumină. Culoarea variază de la portocaliu la roşu, albastru, pînă la negru.

Roşu acid 2G



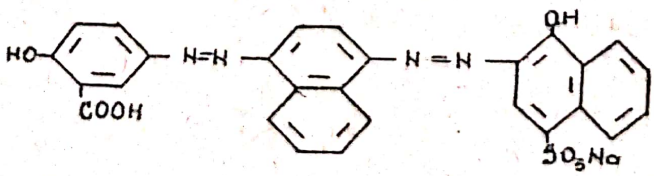
anilină ⟶ anilină ⟶ sare G

Albastru rezistent acid R



acid metanilic ⟶ α-naftilamină ⟶ ac.fenilperi

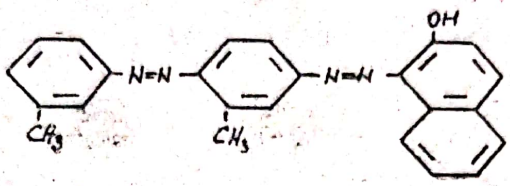
Negru diamant F



acid 5-amino-salicilic ⟶ α-naftilamină ⟶ acid Neville-Winther

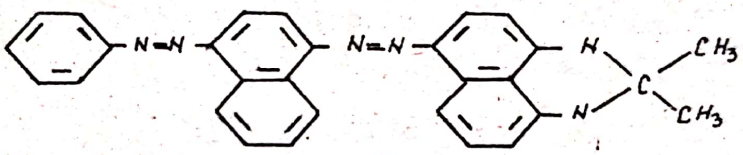
Unii coloranţi asimetrici, lipsiţi de grupe solubilizante în apă sînt solubili în solvenţi organici.

Roşu Sudan B



metatoluidină ⟶ metatoluidină ⟶ β -naftol

Negru Sudan BB (Negru solubil în grăsimi)



anilină ⟶ α-naftilamină ⟶ acetonil 1,8-naftilendiamină

Acetonil 1,8-naftilendiamina se obţine din 1,8-naftilendiamină şi acetonă.

3. Coloranţi azoici acizi metalizabili (cromatabili)

Unii coloranţi azoici cu anumite structuri pot forma complecşi metalici foarte stabili. Se cunosc două forme de complecşi:

I - Complecşi externi, care se formează fără participarea grupei azo şi fără schimbarea culorii, şi

II - Complecşi interni, care se formează cu participarea grupei azo, însoţiţi de schimbarea batocromă a culorii.

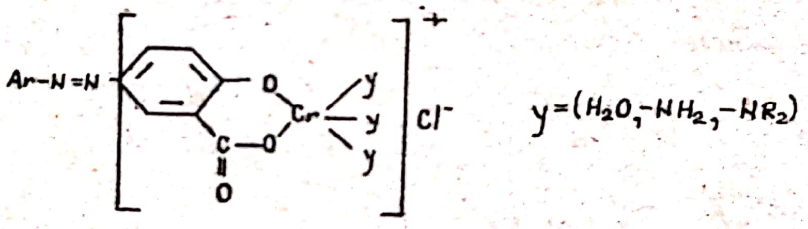
I. Complecşii externi se formează cu coloranţii care posedă în moleculă gruparea salicilică (ortohidroxicarboxilică), derivaţii 8-hidroxichinolinei şi acidului cromotrop.

In derivaţii salicilici, hidrogenul grupei hidroxilice se leagă cu grupa carbonilică (legătură de hidrogen) formînd

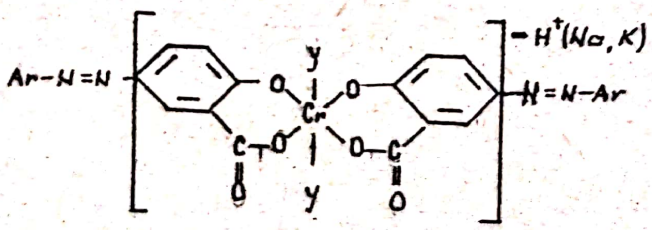
un chelat cu 6 atomi. Dacă hidrogenul chelatic (acid) este înlocuit printr-un metal ce posedă straturi electronice necomplete (Cr trivalent, Cu bivalent) se formează complecşi cu ciclul chelatic foarte stabil.

Complecşii cu cromul ai coloranţilor salicilici au structuri diferite, funcţie de raportul dintre numărul moleculelor de colorant şi numărul atomilor de metal care participă la formarea complexului, funcţie de condiţiile complexării şi starea de rezonanţă a grupei carbonilice. Complecşii externi ai coloranţilor salicilici corespund la trei structuri: 1:1 1:2 şi 1:3, după cum 1 atom de crom se uneşte cu una, două sau trei molecule de colorant.

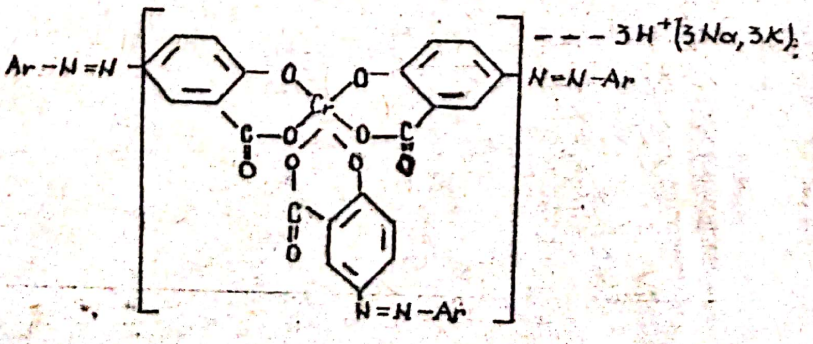
- Cromcomplex azosalicilic 1:1(cationic)



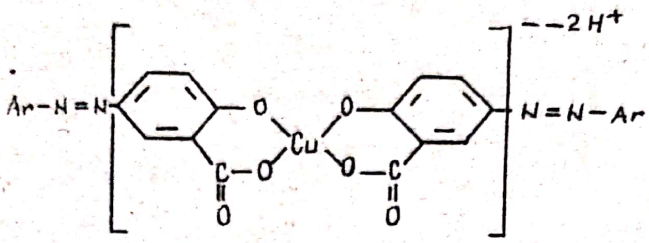
- Cromcomplex azosalicilic 1:2(anionic)



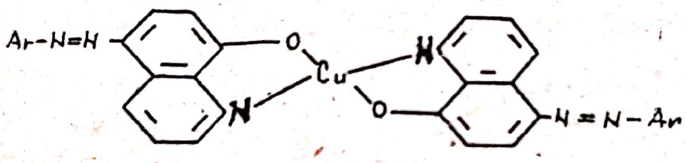
- Cromcomplex azosalicilic 1:3(anionic)



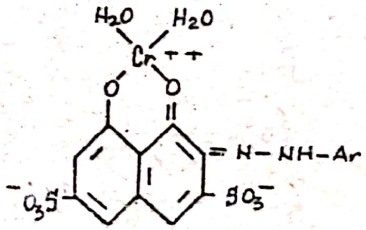
Cuprul bivalent are numărul de coordinaţie 4. Coloranţii azosalicilici cu cuprul formează complexe 1:2 (anionic)



Complecşii externi ai derivaţilor azo-8-hidroxichinolinei formaţi cu cuprul au structura chelatică din 5 atomi, raport 1:2:

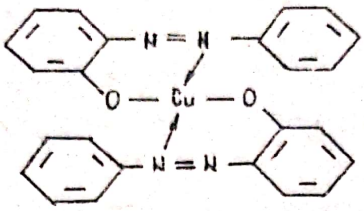


Cromocomplecşii coloranţilor azoici derivaţi ai acidului cromotrop, alături de alte structuri de rezonanţă se pot reprezenta prin formula:

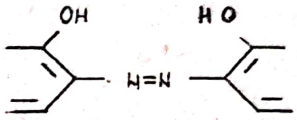


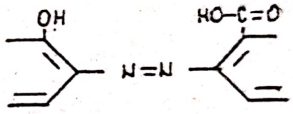
Complecşii interni, cu participarea grupei azo, se formează cu coloranţii la care, în poziţia orto faţă de grupa azo se află grupele -OH, NH_2, -COOH.

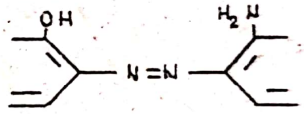
Coloranţii la care numai una din poziţiile orto faţă de grupa azo este ocupată de grupele -OH, -NH_2, -COOH, formează complecşi cu un singur ciclu (chelat) lipsit de stabilitate şi fără importanţă practică. Asemenea coloranţi complexţi cu cuprul au structura

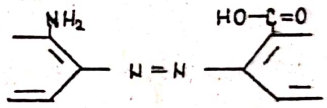


Importanţa practică deosebită o au complecşii cromului sau cuprului formaţi cu coloranţii azoici acizi din seriile:

o,o'-dihidroxiazoici 

o-hidroxi-o'-carboxiazoici 

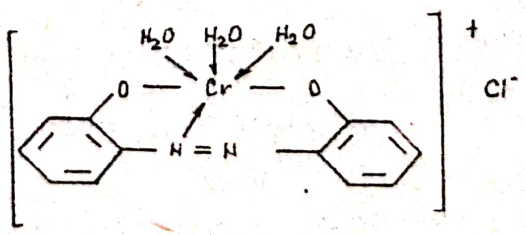
o-hidroxi-o'-aminoazoici 

o-amino-o'-carboxiazoici 

Metalul şi colorantul complexabil participă la formarea complexului în raport de 1:1, 1:2 şi 2:3.

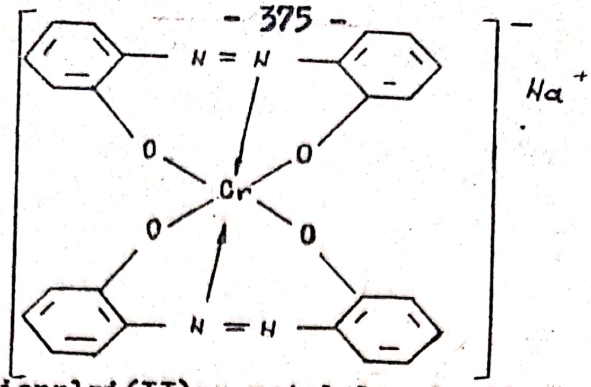
Cromul şi alte metale trivalente (Co) formează următorii complecşi.

Cromcomplex-o,o'-dihidroxiazo 1:1, cationic (I), poate forma sare cu un anion



cation (I)

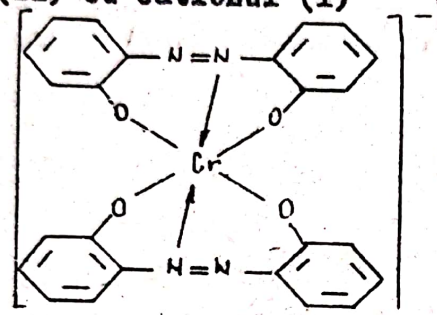
Cromcomplex o,o'-dihidroxiazo 1:2 anionic (II), poate fi salefiat de către un cation alcalin sau bază organică (amină):

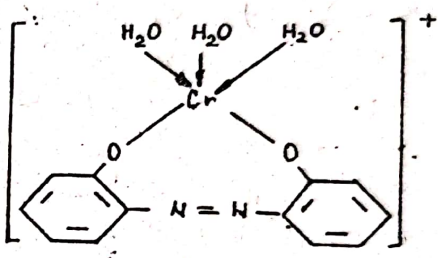


Anion (II)

Sărurile anionului(II)cu metalele alcaline se solubilizează în apă,sărurile cu aminele sînt solubile în solvenţi organici.

Cromocomplex-o,o'-dihidroxiazo 2:3 rezultă prin salefierea anionului (II) cu cationul (I)





Coloranţii azoici acizi cromatabili pot forma complexul stabil direct pe fibra care se vopseşte sau complexul se formează în absenţa fibrei obţinîndu-se coloranţi azoici acizi prematalizaţi(precomplexaţi).Tratarea cu sărurile de crom a coloranţilor azoici acizi se face prin trei metode:

1. Cromarea prealabilă a fibrelor,are loc în două băi. In prima se pregăteşte agentul de cromare prin încălzire la fierbere a bicromatului de sodiu sau potasiu în prezenţa acidului sulfuric,formic sau lactic.In a doua baie se face vopsirea cu colorant.

2. Cromarea ulterioară. Fibrele vopsite în baie acidă după epuizare se tratează cu sărurile de crom trivalent sau cu bicromat de sodiu (K) în aceeaşi baie.

3. Cromarea concomitentă,are loc în aceeaşi baie,colorantul se găseşte alături de mordant,procesul vopsirii şi cromării se contopesc.Vopsirea lînei se face în mediu slab acid aproape neutral.Se foloseşte mordant metacrom format din părţi egale de cromat de potasiu şi sulfat de amoniu. Cromarea concomitentă se face cu coloranţii metacrom caracterizaţi printr-un raport anumit între aciditate şi greutatea moleculară.Cromarea concomitentă nu se poate aplica coloranţilor dis- şi poliazoici sau coloranţilor monoazoici cu mai mult de o grupă sulfonică.

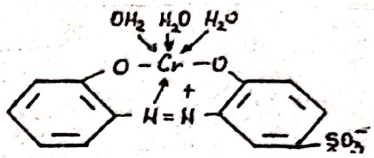
Coloranţi azoici acizi premetalizaţi(precomplexaţi)

Metodele de vopsire se simplifică mult dacă atomul de crom

este introdus în molecula colorantului în procesul fabricării obţinîndu-se coloranţi premetalizaţi.

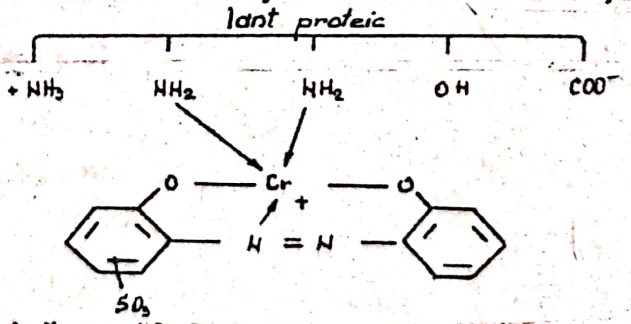
Colorantul premetalizat avînd una sau mai multe grupe sulfonice formează săruri metalice la aceste grupe,dar un atom de metal se leagă complex. Sub acţiunea alcaliilor metalul fixat la grupele sulfonice se transformă în hidroxid,iar metalul legat complex nu suferă nici o schimbare(nici în mediu acid).

Colorantul premetalizat solubil se comportă ca un ion amfoter vopsind lîna în mediu puternic acid:



In procesul vopsirii o parte din metal se eliberează în baia de vopsire, încît pe fibră se formează colorantul corespunzător complexului 1:2.

Cromarea în substanţă a coloranţilor azoici se face sub acţiunea soluţiilor sărurilor de crom trivalent încălzind 12-24 ore.Procesul complexării depinde de natura colorantului şi de condiţiile de lucru,se foloseso soluţiile de acetat,formiat sau sulfat de crom.Lucrînd sub presiune de 1,5-4 atmosfere la 105-135°C,timpul de lucru se reduce la 2-4 ore.Coloranţii premetalizaţi sînt stabili la fierbere cu soluţie de hidroxid de sodiu 20% sau cu soluţie de acid sulfuric diluat. Grupele nitrice pot fi reduse cu soluţie de sulfuri,fără influenţă asupra cromului complexat.Grupa sulfonică poate fi hidrolizată cu acid sulfuric diluat la 130°C sub presiune fără afectarea cromului complexat. La vopsirea lînei atît cu coloranţii cromatabili cît şi cu coloranţii premetalizaţi se formează un tip de complex în constituirea căruia intră:colorantul,metalul trivalent şi fibra proteică:



Fibra proteică participă prin cedare metalului perechi de electroni de la grupele aminice.

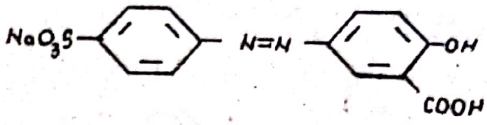
Exemple de coloranţi azoici acizi cromatabili

a) Cu formare de complecşi externi

Coloranţi azosalicilici (o-hidroxicarboxilici)

Derivaţii monoazoici au culori galbene şi portocalii.

Galben acid cromatabil



acid sulfanilic ⟶ acid salicilic

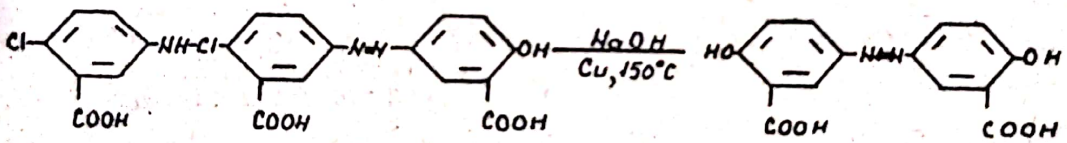
Portocaliu acid cromatabil - (p-nitroanilină ⟶ acid salicilic)

Galben de alizarină - (m-nitroanilină ⟶ acid salicilic)

Cuplarea acidului salicilic merge greu. Restul salicilic se poate introduce ca diazocomponentă prin nitrarea acidului salicilic și reducere. Totuși, colorantul acid salicilic nu se obține prin diazotarea și cuplarea cu acid salicilic, ci se diazotează acidul 2-clor-5-aminobenzoic, cuplare cu acid salicilic și hidroliza atomului de clor.

Eriocromflavin A acid salicilic ⟶ acid salicilic

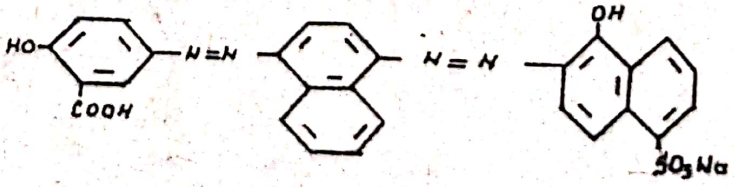
Se obține după schema:



Galben antracen BN acid 2-naftilamin-6-sulfonic → ac. salicilic (acid Brönner)

Pentru obținerea unor tonuri mai adînci se obțin coloranți salicilici disazoici:

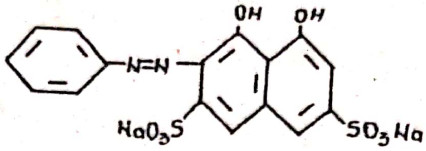
Negru acid de crom



acid 5-aminosalicilic ⟶ naftilamină ⟶ acid 1,5-naftolsulfonic

Derivaţi de acid cromotrop şi 8-hidroxichinolină

Cromotrop 2R. Vopseşte lîna în roşu, după cromare treoe în albastru.

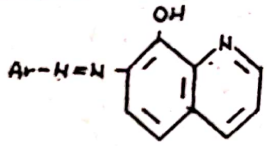


anilină ⟶ acid cromotrop

Cromotrop 10B ⟶ (α-naftilamină ⟶ acid cromotrop)

Vopseşte după cromare în negru profund.

8-Hidroxichinolina formează coloranţi complexibili externi în calitate de componente de cuplare, care pot fi reprezentaţi prin formula generală:

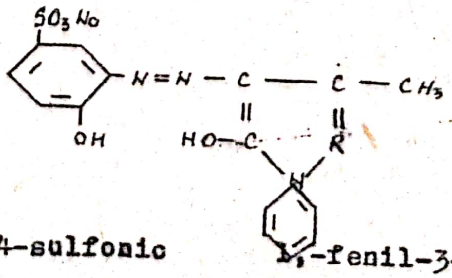


b) Coloranţi cu formare de compleoşi interni

- Derivaţi o,o'-dihidroxiazoici

Folosiţi ca atare manifestă sensibilitate faţă de alcalii şi acizi neputînd fi utilizaţi la vopsirea lînei. Prin complexare cu crom se formează culoarea cu rezistenţă ridicată faţă de lumină şi prelucrări umede. Componentele diazotabile sînt: aminofenolii, o-aminonaftolii şi derivaţii lor substituiţi, componentele de cuplare folosite sînt diverşi naftoli şi compuşi pirazolonici.

Oranj de crom rezistent RL



acid 2-aminofenol-4-sulfonic 1-fenil-3-metil-pirazolon-5

Negru Diamant PV

acid 2-aminofenol-4-sulfonic ⟶ 1,5-dihidroxinaftalina

Rosu antracen de crom A

acid 2-aminofenol-4-sulfonic ⟶ rezorcină

Violet acid de alizarină N

acid 2-aminofenol-4-sulfonic ⟶ β -naftol

Rosu Eriocrom B

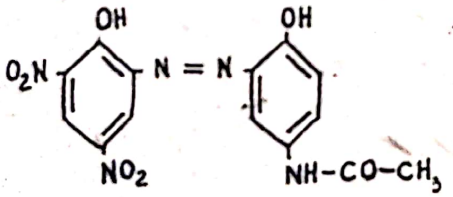
acid 1-amino-2-naftol-4-sulfonic ⟶ 1-fenil-3-metil-pirazolon-5

Albastru-negru acid cromatabil R

acid 1-amino-2-naftol-4-sulfonic ⟶ β -naftol

Negru Eriocrom T acid 6-nitro-1-amino-2-naftol-4-sulfonic β -naftol

Metacrom oliv GG

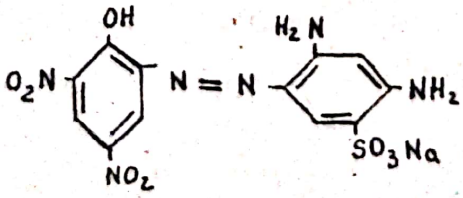


acid picraminic ⟶ N-acetil-p-aminofenol

- Derivati o-hidroxi,o'-aminoazoici:

Brun de alizarină B acid 2-aminofenol-4-sulfonic ⟶ m-fenilendiamină

Brun antracen acid RH

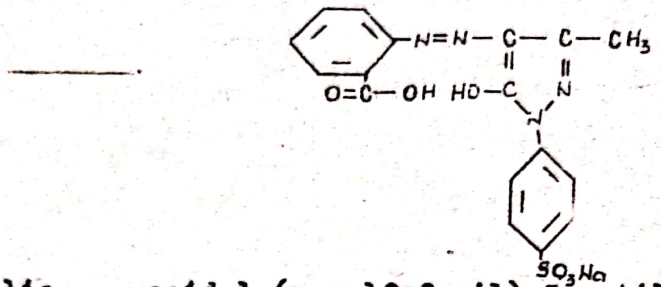


acid picraminic ⟶ acid m-fenilendiaminsulfonic

Brun Metacrom BL -acid picraminic ⟶ clor-metafenilendiamină

- Derivaţi o-carboxi-o'-hidroxiazoici

Galben de crom rezistent



acid antranilic ⟶ acid 1-(p-sulfofenil)-3-metil-pirazolon-5

Roşu de crom rezistent 2A acid antranilic ⟶ acid Schaffer

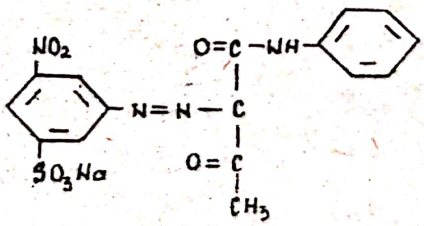
Exemple de coloranţi azoici folosiţi la premetalizare (complexare)

Coloranţii azoici premetalizaţi, după structura lor se comportă la vopsire diferit.

Coloranţii Palatin (sau Neolan) - sînt coloranţi azoici premetalizaţi solubili, conţin cel puţin o grupă sulfonică. Vopsesc lîna în prezenţa unei cantităţi ridicate de acid sulfuric, ceea ce constituie un dezavantaj.

Exemple de coloranţi monoazoici care formează complecşi premetalizaţi solubili.

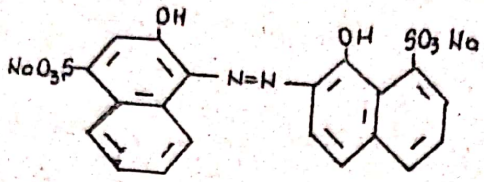
Galben Palatin rezistent GRN



acid 4-nitro-2-aminofenol-6-sulfonic- ⟶ anilida acetilacetică

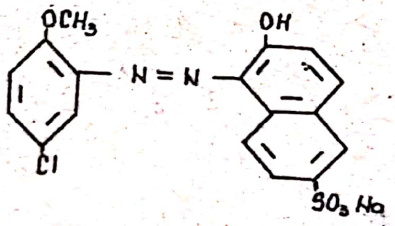
Oranj Palatin rezistent GN -acid 4-nitro-2-aminofenol-6-sulfonic ⟶ 1-fenil-2-metil-pirazolon-5

Albastru Palatin rezistent GGN



acid 1-amino-2-naftol-4-sulfonic ⟶ acid 1-naftol-8-sulfonic

Violet Palatin rezistent 3 RN

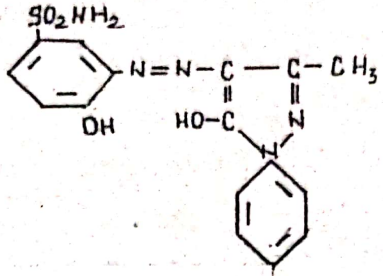


4-clor-2-aminofenol ⟶ acid Schaeffer

In procesul vopsirii lînii transformarea coloranţilor Palatin în lacuri insolubile necesită concentraţii de acid sulfuric de 4-8% în raport cu greutatea fibrei, faţă de 2% cît este necesar coloranţilor acizi obişnuiţi. Adăugînd acidul sulfuric în mai multe etape se înlătură acţiunea sa dăunătoare. Coloranţii Cibalan şi Irgalan sînt coloranţi azoici premetalizaţi care vopsesc lîna în baie slab acidă sau neutră. Aceşti coloranţi au aciditatea coborîtă deoarece grupele sulfonice sînt înlocuite cu grupe sulfamidice ($-SO_2NH_2$) sau sulfometilice ($-SO_2CH_3$), care, fiind hidrofile, uşurează solubilitatea colorantului. Vopsirile obţinute, cu bună egalizare, sînt foarte rezistente.

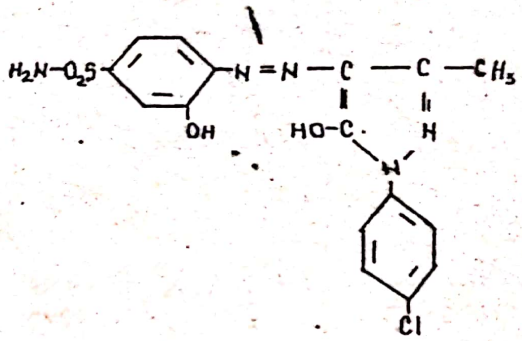
Exemple de coloranţi monoazoici care formează complecşi premetalizaţi.

Oranj Cibalan RL



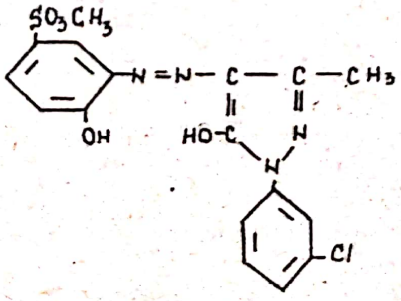
2-aminofenol-4-sulfonamid ⟶ 1-fenil-3-metil-pirazolan-5

Rosu Cibalan GL

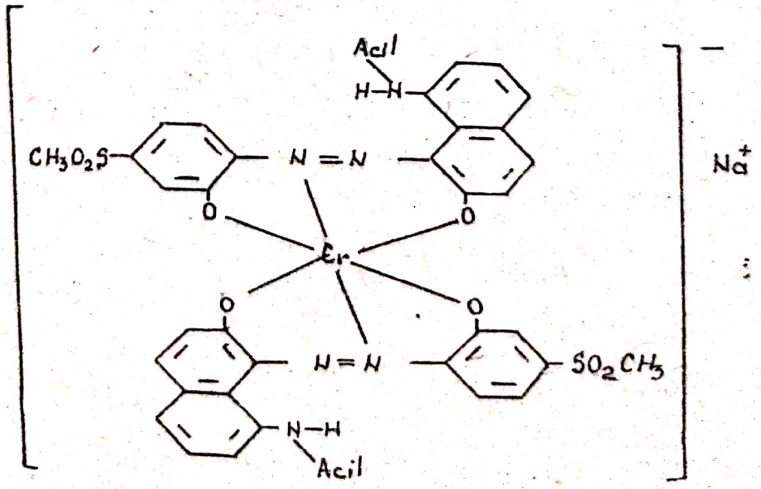


2-aminofenol-5-sulfonamid ⟶ 1-(p-clorfenil)-3-metilpirazolan-5

Oranj Irgalan RL



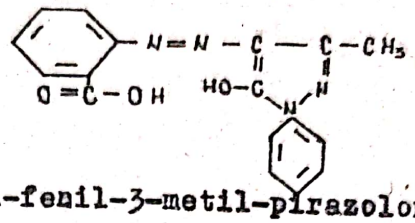
Gri Irgalan BL



oromocomplex 1:2

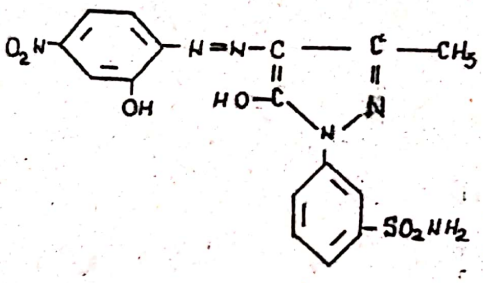
Coloranţii Perlon sînt coloranţii premetalizaţi folosiţi cel mai mult la vopsirea fibrelor poliamidice. Coloranţii monoazoici care formează compleoşi premetalizaţi:

Galben Perlon rezistent



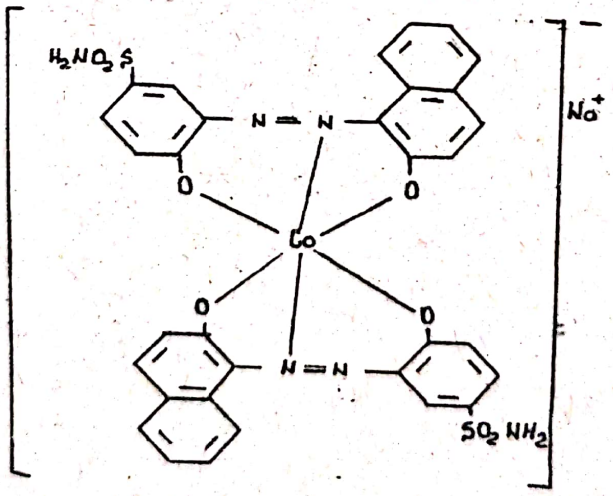
acid antranilic → 1-fenil-3-metil-pirazolon-5

Oranj Perlon rezistent RRS



4-nitro-2-aminofenol → 1-(3'-sulfamidofenil)-3-metil-pirazolon-5

Roşu Perlon rezistent 3BS(formează complex cu cobalt 1:2)



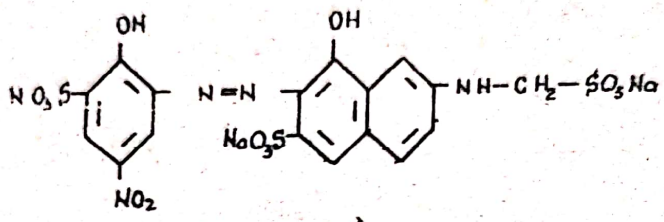
2-aminofenol-4-sulfonamida → β-naftol

Coloranţii Erganil sînt coloranţi din seria Palatin, dar potriviţi şi pentru vopsirea rezistentă a pielii. Se complexează cu crom.

Oranj Erganil GGC acid metanilic ⟶ 8-hidroxichinolina

Brun închis Erganil acid pioraminic ⟶ metafenilen-diamina

Cenuşiu Erganil GG

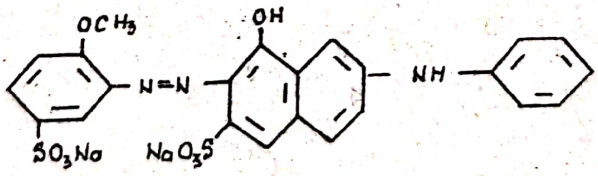


acid-2-aminofenol-4-nitro-6-sulfonic ⟶ acid gama N-metil-sulfonic

Obţinerea complexului cu crom se face fierbînd soluţia apoasă a colorantului monoazoic cu fluorura de crom, cca 10 ore.

Coloranţii Igenal se folosesc, de asemenea, la vopsirea pielii. Coloranţii Igenal se complexează cu cupru, prin încălzirea soluţiei apoase a colorantului cu sulfat de cupru şi amoniac.

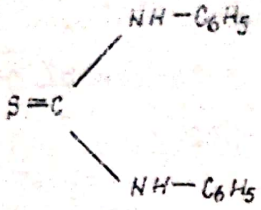
Brun Igenal IRBF

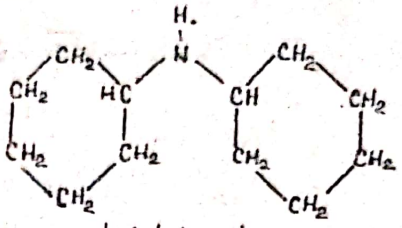


acid 2-anisidin-4-sulfonic ⟶ acid fenil-gama

o) Coloranţi azoici premetalizaţi solubili în solvenţi

Coloranţii Zapon au structuri asemănătoare cu a coloranţilor Palatin, dar utilizaţi sub formă de acizi liberi sau sub formă de săruri cu anumite baze organice, ca diciclohexilamina





diciclohexilamina

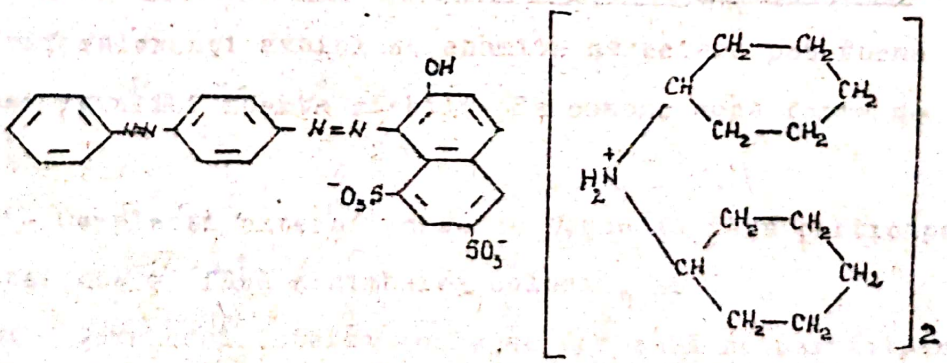
difenilguanidina

dodecilamina $CH_3(CH_2)_{10}-CH_2-NH_2$, dar şi unii coloranţi bazici, ca auramina şi derivaţi pirazolonici. Asemenea compuşi se dizolvă greu în apă, dar se dizolvă uşor în spirt, acetonă, acetat de butil, ş.a., utilizaţi la vopsirea transparentă a lacurilor de nitroceluloză sau a altor produse macromoleculare sintetice sau naturale.

Galben Zapon rezistent GR, este acidul liber al colorantului Galben Palatin GRN (complex 1:1)

Oranj Zapon rezistent B este complexul 1:1 al colorantului Oranj Palatin rezistent GN.

Ecarlat Zapon rezistent CG, sarea cu ciclohexilamina a coloramtului aminoazobenzen ⟶ sare R



Faţă de coloranţii Sudan, coloranţii Zapon sînt mai rezistenţi.

4. COLORANTII AZOICI SUBSTANTIVI SAU DIRECTI

Coloranţii azoici substantivi sau direcţi posedă în moleculă cel puţin o grupă sulfonică, se dizolvă în apă ca săruri alcaline, iar din soluţia apoasă au capacitatea de a se fixa pe fibrele celulozice direct, fără intermediul unor mordanţi.

Trecerea colorantului din soluţie pe fibră se face pînă la stabilirea unui echilibru între concentraţia soluţiei şi concentraţia colorantului pe fibră.

Colorantul, în absenţa sărurilor minerale vopseşte slab sau deloc fibra celulozică. Adăugînd cantităţi mici de săruri neutre cu acelaşi cation ca cel din grupa sulfonică a colorantului (NaCl sau Na_2SO_4) cantitatea de colorant ce se fixează pe fibră creşte.

Fixarea colorantului creşte cu timpul pînă la stabilirea unui echilibru reversibil. Stabilirea echilibrului depinde de temperatură, de pH-ul soluţiei şi, îndeosebi, de cantitatea de sare introdusă care variază în limite largi, după natura colorantului.

Coloranţii substantivi, avînd grupe sulfonice se comportă ca şi coloranţii acizi, vopsind fibrele proteinice naturale, pielea şi fibrele poliamidice sintetice.

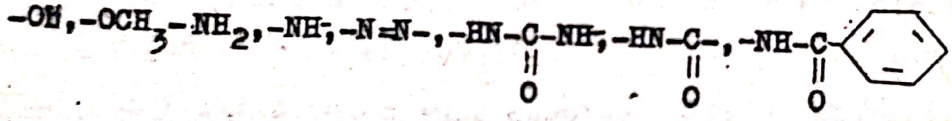
Rezistenţa la tratamente umede este slabă, colorantul are tendinţă să treacă de pe substrat în soluţia apoasă pînă la stabilirea unui echilibru, stabilirea echilibrului este favorizată de creşterea temperaturii.

Mecanismul fixării coloranţilor substantivi pe fibrele celulozice este puţin lămurit, nepermiţînd a evalua gradul de afinitate colorant-fibră celulozică. De reţinut, că blocarea grupei $-CH_2-OH$ din molecula celulozei face să dispară substantivitatea coloranţilor. In general, este acceptată ideea că

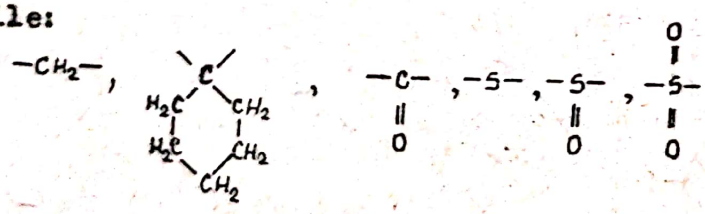
fixarea colorantului pe fibra celulozică constă în absorbţia colorantului de către fibră şi stabilirea legăturilor de hidrogen între grupele auxocrome ale colorantului şi grupele hidroxilice celulozice.

Aceasta rezultă din constatările practice că substantivitatea este favorizată dacă nucleele aromatice din molecula colorantului sînt legate prin grupe capabile a restabili legături de hidrogen, fiind cu atît mai favorabile dacă distanţa dintre aceste grupe nu depăşeşte 10-11 A^{o}, aceasta fiind foarte apropiată de dimensiunile unităţilor structurale celulozice.

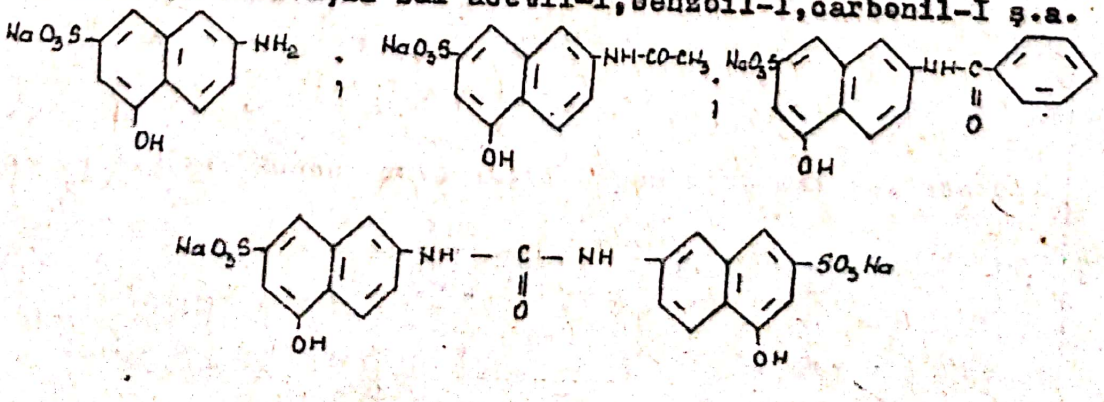
Grupele auxocrome, ca şi grupele de legătură care favorizează substantivitatea sînt grupele care posedă electroni neparticipanţi.



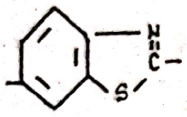
Contrar, substantivitatea este frînată dacă în nucleele aromatice se găsesc substituienţi acceptori de electroni, $-NO_2$, $-SO_3H$, -COOH sau nucelele aromatice sînt legate prin grupările:



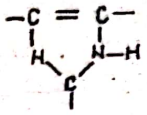
Coloranţii substantivi monoazoici şi poliazoici se obţin cu acidul I şi derivaţii săi acetil-I, benzoil-I, carbonil-I ş.a.



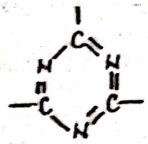
Substantivitate posedă şi coloranţii azoici care includ în moleculă nucleee heterociclice care conţin azot:



tiazolic



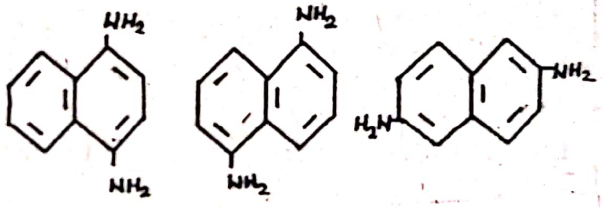
imidazolic



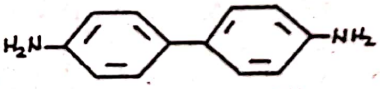
triazinic(simetric)

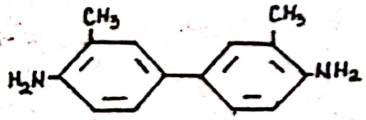
Cei mai numeroşi coloranţi substantivi sînt derivaţii disşi poliazoici obţinuţi cu p-diaminele din seria benzenului,naftalenului,difenilului ş.a.

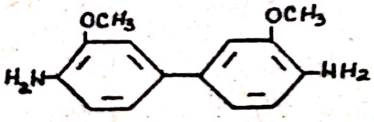
p-fenilendiamina

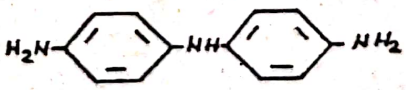


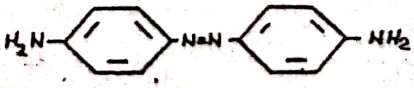
naftilendiaminele 1,4-,1,5-,2,6-

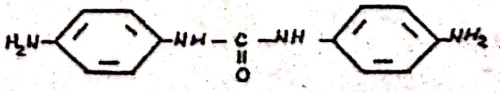
benzidină 

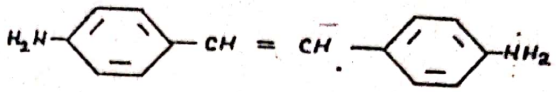
o-tolidina 

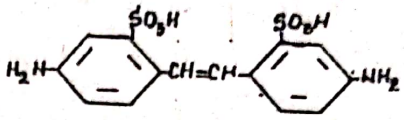
o-dianisidina 

p,p'-diaminodifenilamina 

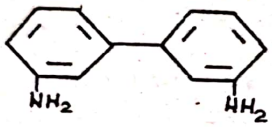
p,p'-diaminoazobenzen 

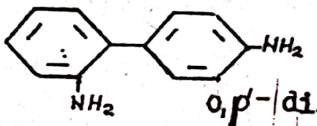
p,p'-diaminodifenilureea 

p,p'-diaminostilben 

acid p,p'-diaminostilben-2,2'-disulfonic 

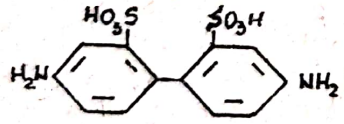
Pentru obţinerea coloranţilor substantivi grupele aminice trebuie să ocupe poziţiile para. Izomerii benzidinei m,m'- şi o,p'-diaminodifenil formează coloranţi azoici fără substantivitate:

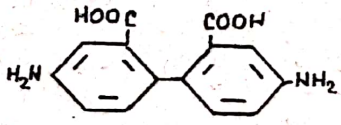

m,m'-

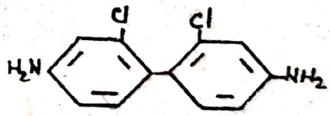

o,p'-diaminodifenol

Substantivitatea este favorizată, deci, de structura liniară alungită a moleculei. Alungirea moleculei se face prin diazotare şi cuplare în lanţ.

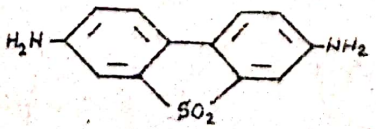
In seria benzidinei, derivaţii disubstituiţi în poziţiile 2,2' formează coloranţi azoici lipsiţi de substantivitate deoarece, prin efectul steric, se strică coplanaritatea nucleelor benzenice:

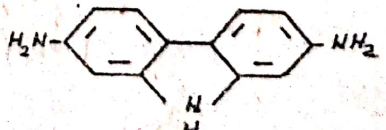

acid benzidin-2,2'-disulfonic


acid benzidin-2,2'-dicarboxilic


2,2'-diclorbenzidina

Dacă poziţiile 2,2' din benzidină se leagă de un singur substituient coplanaritatea nucleelor benzenice devine stabilă, derivaţii respectivi duc la coloranţi substantivi:


p,p'-diaminodifenilsulfonă


p,p'-diamonocarbazol

Coplanaritatea şi neplanaritatea nucleelor aromatice influenţează substantivitatea coloranţilor azoici fără a clarifica suficient mecanismul fixării coloranţilor. Rezistenţa vopsirilor obţinute cu coloranţi substantivi fiind mediocră la tratamente umede s-au găsit diferite metode pentru a le spori rezistenţa.

Aceste metode au la bază prelucrări suplimentare ale materialelor vopsite şi constau în:

- Tratarea cu formol. Se aplică coloranţilor care, în partea finală se termină cu un rest de rezorcină sau m-fenilendiamină. Probabil că între colorant şi fibră se formează grupe de legătură $-CH_2-$ provenite din formol.

- Tratare cu săruri de cupru a vopsirilor cu coloranţi direcţi, capabili de a forma compleşi stabili.

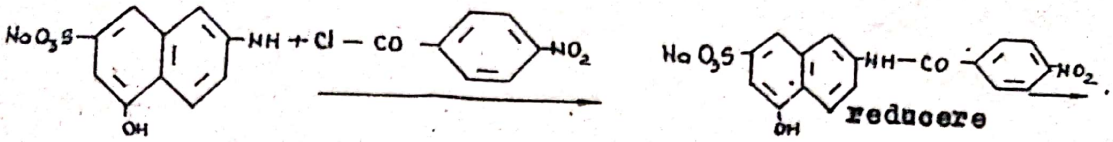
- Diazotarea şi cuplarea pe fibră cu β -naftol, fenilmetilpirazolonă ş.a. a unor coloranţi diazolabili, uneori cu efect batocrom.

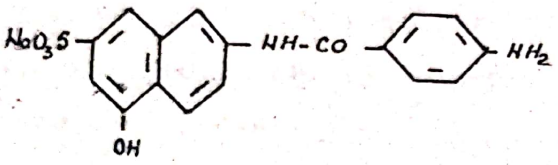
- Cuplarea pe fibră a coloranţilor care posedă grupe terminale ca rezorcina, m-fenilendimina, introducînd materialul vopsit în baia unei soluţii de sare de diazoniu ca p-nitroanilina diazotată, suficient de stabilă la temperatura obişnuită.

a) <u>Coloranţii monoazoici substantivi, derivaţi acidului I</u>

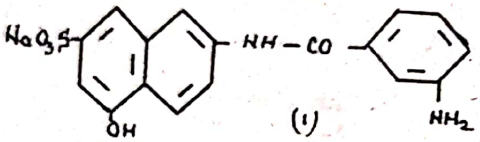
- Asemenea coloranţi se obţin cu diazoderivaţi puţin activi care cuplează în mediu alcalin, condiţii în care acidul I cuplează parţial şi în poziţia 8, ducînd la colorant secundar lipsit de substantivitate şi rezistenţă.

Valoare practică au coloranţii diazotabili obţinuţi cu acidul I. Componenta de cuplare diazotabilă derivată din acid I care conţine şi grupa carbamidică cu proprietăţi substantive se obţine după schema:





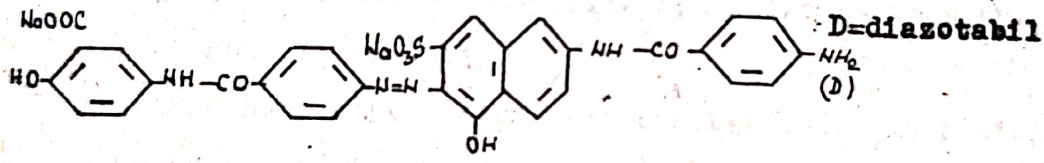
și respectiv derivatul(1)



(1)

cu care se obțin coloranți monoazoici diazotabili Rozantren:

Rozantren strălucitor rezistent GL

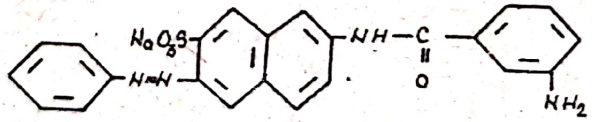


D=diazotabil

(D)

Prin developare cu β -naftol se obține culoare roșu-gălbui.

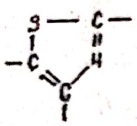
Rozantren O



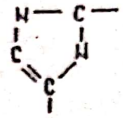
(D)

Prin developare pe fibră cu β -naftol culoarea oranj devine roșu intens, rezistent la spălat, puțin rezistent la lumină.

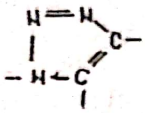
Coloranți diazotabili monoazoici se obțin din derivații acidului I la care atomul de azot aparținînd nucleului naftalenic intră în structura unuia din următorii heterocicli:



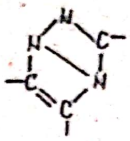
tioimidazol



imidazol

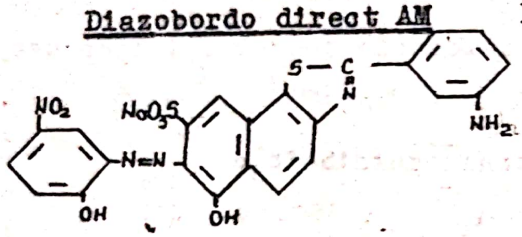


triazol



1,2,5,-triazină

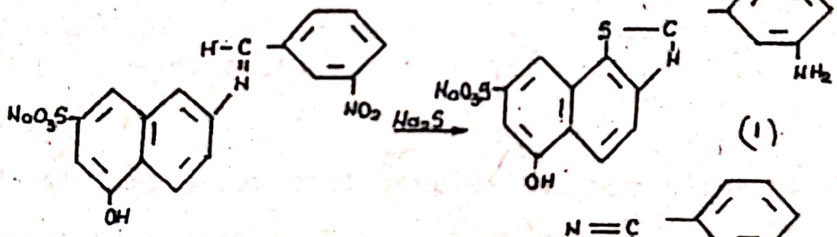
Diazobordo direct AM



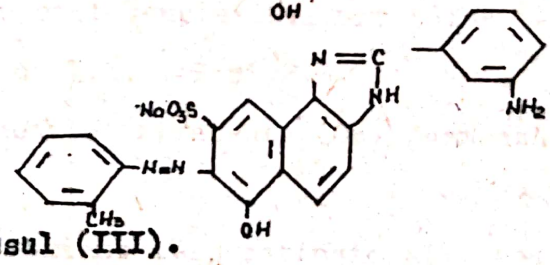
Developat pe fibră şi complexat cu sărurile de Cu formează compleoşi rezistenţi la lumină.

4-nitro-2-aminofenol→(I)

Cuplanta (I) se obţine condensînd acidul I cu m-nitrobenzaldehida şi reducerea azometinei cu Na_2S:



azomentina

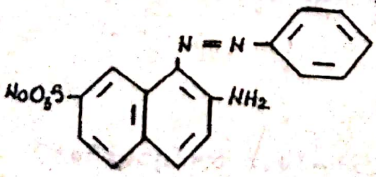


Diazol direct A

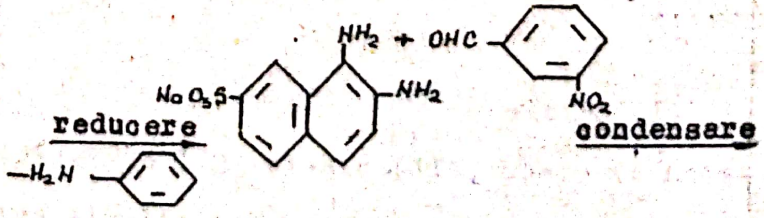
o-toluidină ⟶ compusul (III).

Se obţine după schema:

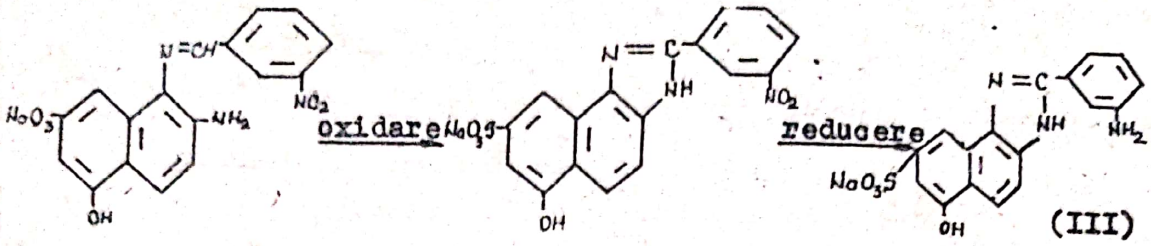
Anilina diazotată cuplează în mediu acid cu acidul I formînd colorantul monoazoic (II) care, redus, condensat cu m-nitrobenzaldehidă şi reducere finală formează compusul (III).



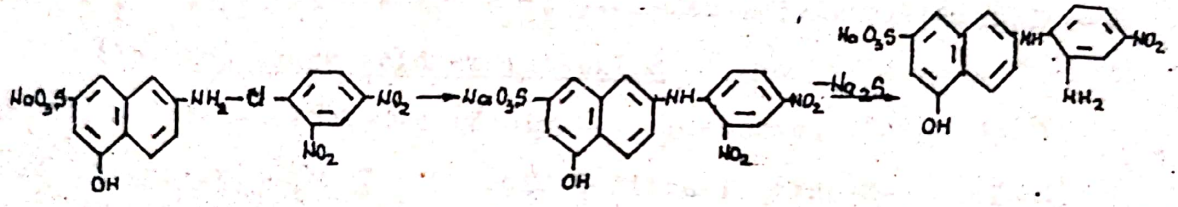
reducere



condensare

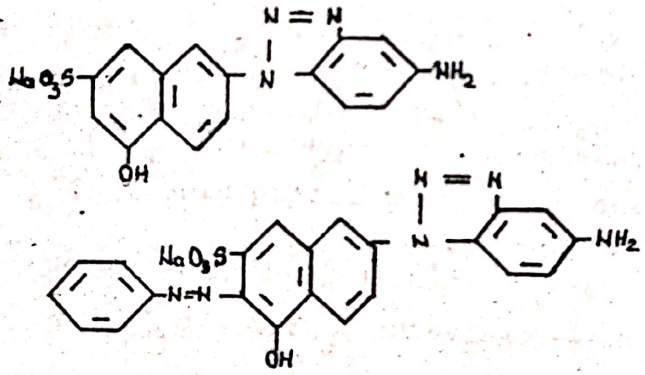


Colorant triazolic diazotabil, se obţine după schema:



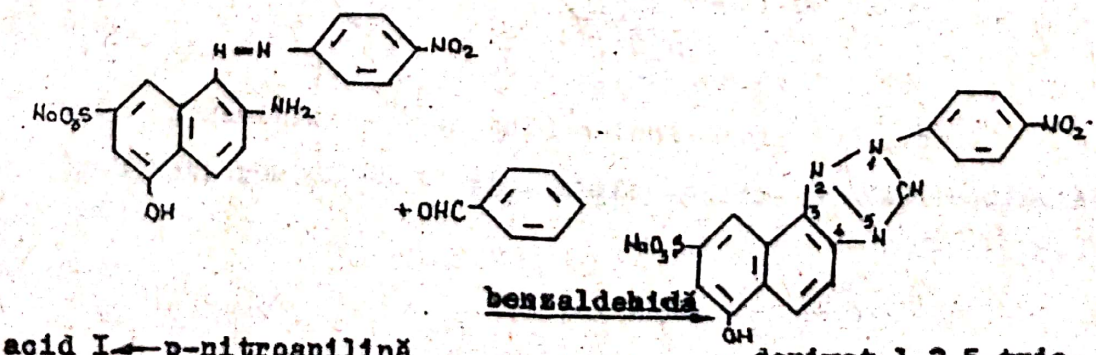
diazotare şi reducere →

cuplare cu anilina diazotată →



colorant triazolic diazotabil

Componenta de cuplare 1,2,5-triazinică se obţine după schema:

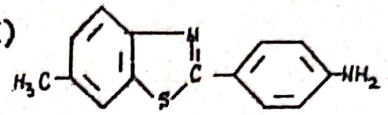


acid I ← p-nitroanilină

derivat 1,2,5-triazinic

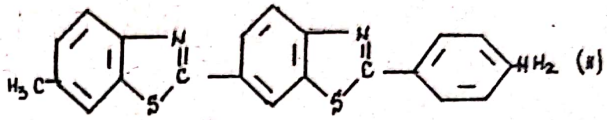
b) Coloranți substantivi tiazolici

In 1887 Green topind p-toluidina cu sulf separă doi produși dehidrotio-p-toluidina (I)



(I)

și primulina bază (II)



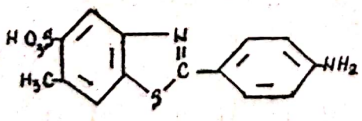
(II)

primii termeni ai unei serii mai mari.

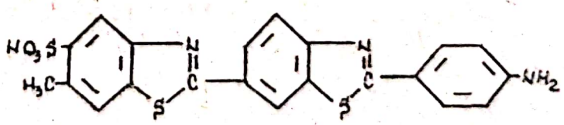
Topirea primulinică se face încălzind la 180°C un amestec de p-toluidină (1 mol), sulf (2,1 moli), Na_2CO_3 (1 kg). In cîteva ore temperatura urcă la 230°C, menținînd în total 20 ore. Se degajă abundent H_2S. Prin răcirea masei se obține o masă cristalină (170 kg) din care 2/3 primulină bază și cca 1/3 dehidrotio-p-toluidină.

Separarea produselor se poate face prin extragerea cu alcool de 95% la 45°C dizolvînd toate componentele afară de primulina bază (II). Soluția alcoolică se distilă pentru recuperarea alcoolului. Reziduul încălzit la 250°C îndepărtează p-toluidina și tio-p-toluidina rămînînd dehidro-tio-p-toluidina (I).

Importanță practică au derivații sulfonici ai dehidrotio-p-toluidinei (III) și primulinei (IV).



(III)

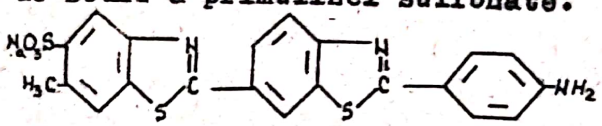


(IV)

Masa de reacție obținută prin topirea cu sulf a p-toluidinei fără prealabilă separare, se pulverizează și se tratează cu de 5 ori cantitatea de oleum de 20-25%, la temperatura de 40°C, timp îndelungat pînă la solubilizarea completă a masei de

reacţie în soluţie de amoniac.

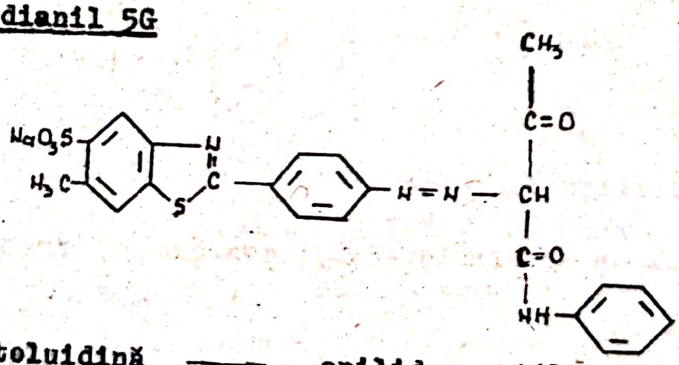
Prin diluarea soluţiei amoniacale precipită produşii(III) şi (IV), însoţitorii rămîn în soluţie. După filtrare amestecul de produşi (III) şi (IV) se tratează cu soluţie concentrată de amoniac. Sarea de amoniu a acidului (IV) rămîne în soluţie şi se separă de sarea de amoniu a acidului (III), prin saleflere precipită sarea de sodiu a primulinei sulfonate.

Primulina 

este un colorant substantiv solubil în apă, vopseşte bumbacul în galben, fără rezistenţă la lumină.

Green a avut ideea de a diazota primulina pe fibră şi a o cupla cu fenol, rezorcină, β -naftol etc., obţinînd coloranţi de developare foarte rezistenţi pe care i-a numit coloranţi "Ingrain". Cîţiva coloranţi monoazoici substantivi se obţin prin diazotarea dehidrotio-p-toluidinei şi primulinei şi cuplarea cu componentă adecvată.

Galben dianil 5G



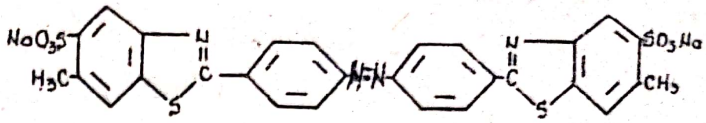
Dehidrotio-p-toluidină ——→ anilida acetilacetică

Vopseşte bumbacul în galben verzui cu rezistenţă slabă la lumină.

- Galben dianil 3G - primulină——→ anilida acetilacetică

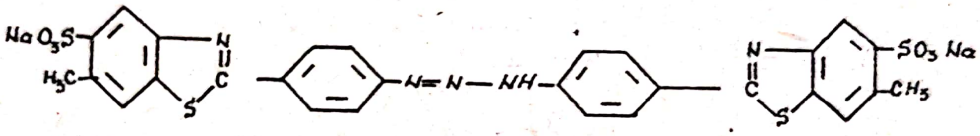
Grupa azoică se poate obţine şi pe altă cale decît a diazotării. Prin oxidarea acidului dihidrotio-p-toluidinsulfonic ca sarea de sodiu cu hipoclorit de sodiu la temperatură de 70-80°C se obţine un colorant important.

Galben Sirius supra RR



Galben Sirius supra RT - se obţine prin oxidarea similară a primulinei.

Galben tiazol, este un diazoaminoderivat substantiv:



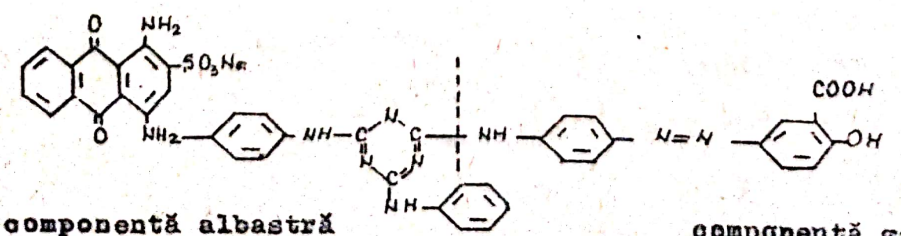
Se obţine prin diazotarea acidului dehidrotio-p-toluidinsulfonic şi cuplarea cu el însuşi în mediu alcalin. Se utilizează ca indicator, cu alcalii trece în roşu.

e) Coloranţi substantivi derivaţi ai clorurii de cianuril

Triazine

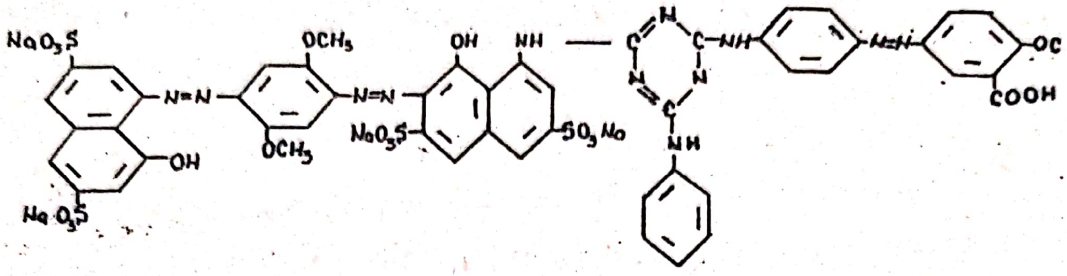
Clorura de ciamuril poate acila succesiv trei molecule de amoniac, de amină sau de colorant aminoazoic. Primul atom de clor este înlocuit la 0°C, al doilea atom de clor la temperatura de 40°C, iar al treilea la 90-100°C. Nucleul triazinic simetric intercalat între un colorant albastru şi unul galben se comportă ca o grupă de izolare a sistemului conjugat. Cei doi coloranţi uniţi în moleculă dau o culoare de amestec verde strălucitoare care nu se poate obţine cu ceilalţi coloranţi azoici.

Verde Clorantin rezistent 5GLL



componentă albastră componentă galbenă

Verde clorantin rezistent BLL



(acid H—→cresidină—→ac.H)
(albastru)

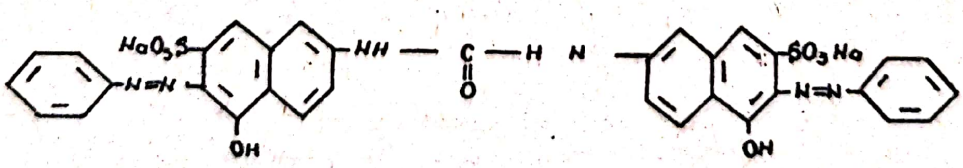
p-aminoacetanilidă—→
acid salicilic
(galben)

d) Coloranţi substantivi derivaţi de uree

Coloranţii azoici ureici importanţi sînt coloranţi disazoici şi poliazoici. Coloranţii disazoici primari A—→C←—A se obţin folosind o componentă de cuplare ureică capabilă a cupla două molecule de diazoderivat identice sau diferite obţinîndu-se coloranţi simetrici sau asimetrici. Foarte utilizată este componenta de cuplare acidul carbonil I.

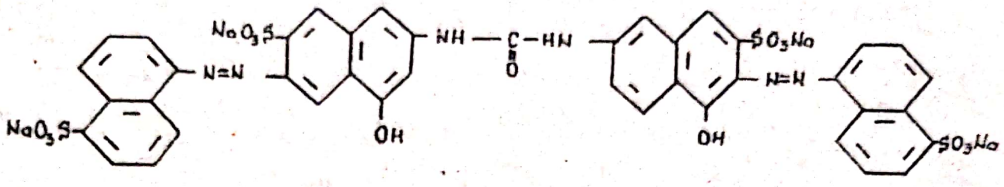
Coloranţi ureici simetrici

Benzo oranj rezistent S



2 sbilină ⟹ acid carbonil I

Vopseşte bumbacul în portocaliu strălucitor, rezistenţă la lumină medie.

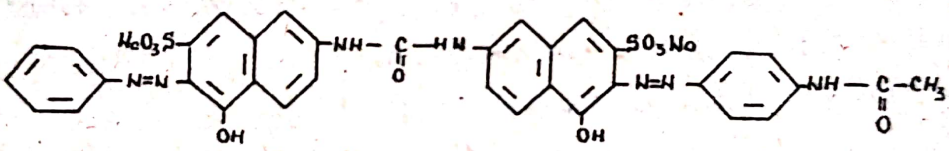


2 acid 1-naftilamino-4-sulfonic(ac.Laurent)⟹acid carbonil I

Vopseşte fibrele celulozice în roşu-albăstrui rezistent la lumină. Este folosit la vopsirea hîrtiei şi, în calitate de colorant acid, a pielii.

Coloranţi ureici asimetrici

Scarlat benzo rezistent 4 BS

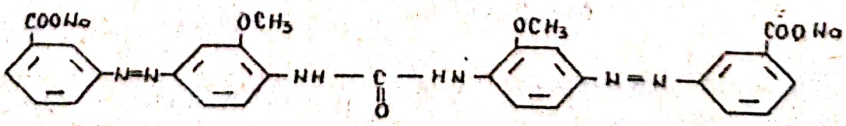


(1,1 moli)anilină ⟶ (1 mol) acid carbonil I⟵(0,9 moli)acetil-
-pfenilendiamină)

Are culoare stacojie strălucitoare cu bună rezistenţă, folosit la vopsirea bumbacului, mătasei şi pielii.

O metodă importantă pentru obţinerea coloranţilor ureici constă în fosgenarea a doi coloranţi p-aminoazoici care pot fi identici sau diferiţi, obţinuţi din coloranţi dis şi poliazoici.

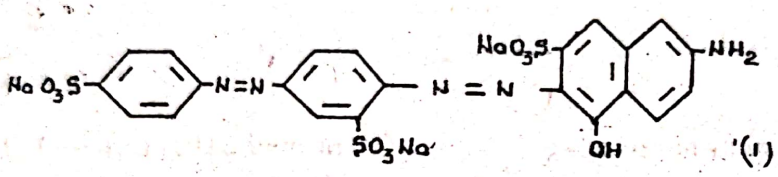
Galben benzo rezistent extra 4GL



Se obţine prin fosgenarea a doi moli colorant monoazoic obţinut din acid m-aminobenzoic ⟶ o-anisidină.

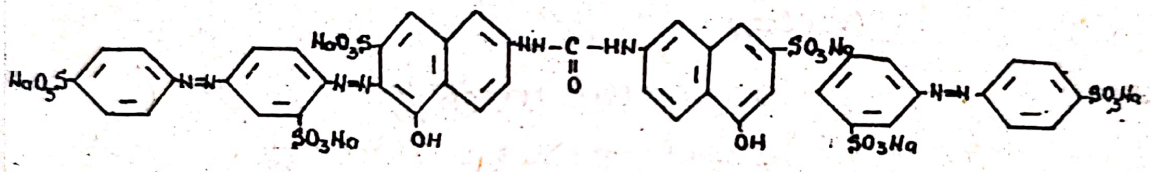
Roşu Sirius F3B

Se obţine prin fosgenarea colorantului disazoic (I)



(I)

fosgenare



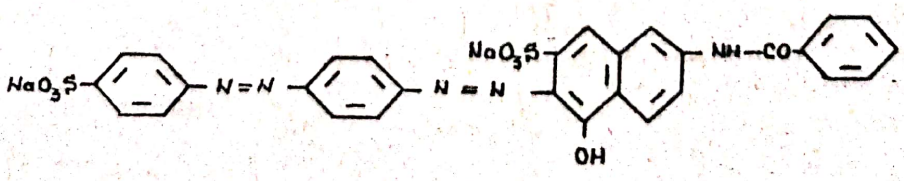
Vopseşte bumbacul în roşu viu, bună egalizare, rezistent la lumină, mai puţin la spălare.

e) Coloranţi azoici substantivi derivaţi ai p-diaminelor benzenice şi naftilendiaminelor

Sînt coloranţi disazoici şi poliazoici obţinuţi prin cuplare în lanţ.

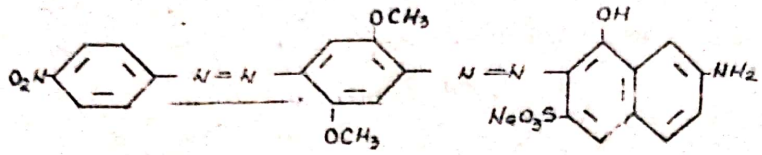
Creşterea numărului de grupe azoice şi lipsa unor grupe de izolare a sistemelor de electroni π face ca nuanţa colorilor să scadă în violaciune. Coloranţii direcţi de acest tip servesc în multe cazuri şi la vopsirea lînii sau a fibrelor mixte bumbac-lînă.

Roşu Sirius 4B



acid sulfanilic ⟶ anilină ⟶ acid N-benzoil I

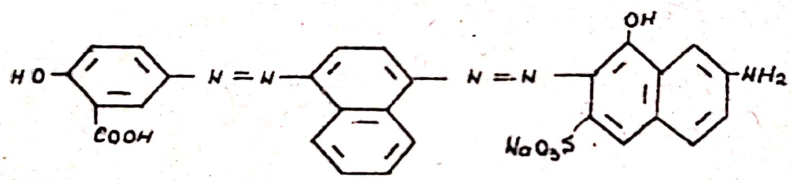
Negru Diazosubstantiv



p-nitroanilină ⟶ cresidină ⟶ acid gama şi reducerea grupei nitrice

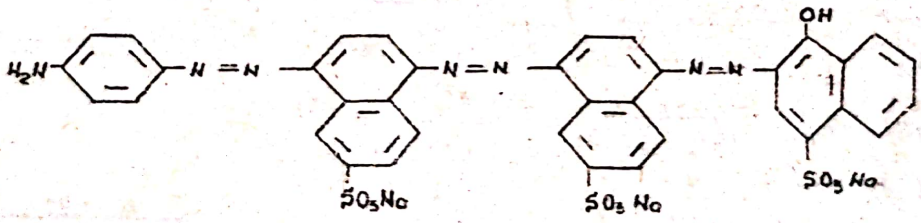
Diazotat pe fibră se cuplează cu β -naftol

Negru direct rezistent L



acid 5-aminosalicilic ⟶ α-naftilamină ⟶ acid gama

Albastru diazoindigo BR



p-fenilendiamină ⟶ acid Cleve-1,6- ⟶ ac.Cleve-1,6 ⟶ ac.Neville Winther

Developat pe fibră cu β -naftol formează o culoare bleumarin foarte rezistentă.

f) Coloranţi substantivi benzidinici

Coloranţii substantivi benzidinici au căpătat mare dezvoltare atît prin metodele simple de obţinere şi aplicare pe fibrele celulozice cît şi prin gama de culori obţinută. In perioada actuală folosirea coloranţilor benzidinici întîmpină

opoziţie deoarece atît benzidina cît şi derivaţii ei se dovedesc dăunătoare organismului, fiind consideraţi cancerigeni.

Dintre derivaţii benzidinici formează coloranţi substantivi numai cei care au substituienţii în poziţiile o,o'-faţă de grupele aminice: o-tolidina, o-dianisidina, o,o'-diclorbenzidina ş.a.

Coloranţi disazoici simetrici C ← B → C

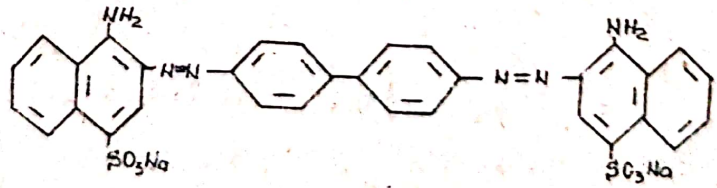
B = benzidină sau derivaţii benzidinei

In acest caz derivatul benzidinic tetrazotat reacţionează cu o singură componentă de cuplare. Componentele de cuplare benzenice duc la obţinerea coloranţilor galbeni (fenol, acid salicilic).

Crisamina G (Benzidină ⇌ acid salicilic), colorant galben, lipsit de impertanţă practică.

Inlocuind cuplantele benzenice cu cele naftalenice se obţine efect batocrom. Efect batocrom provoacă şi substituienţii introduşi în nucleul difenilic al benzidinei, fiind în creştere de la benzidină spre tolidină şi dianisidină.

Roşu de Congo (Böttinger, 1884), este primul colorant substantiv sintetic



benzidină ⇌ acid naftionic

Cu acizii puternici virează spre albastru (folosit ca indicator). Vopseşte bumbacul în roşu intens, fără rezistenţă. Folosit mult în orient.

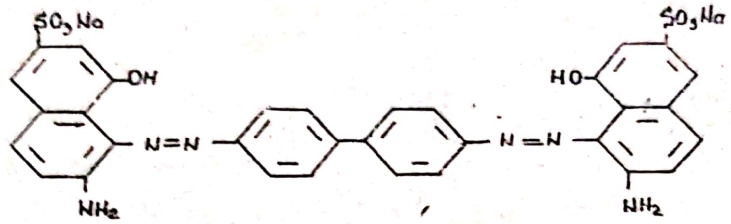
Benzopurpurina 4B: o-tolidină ⇌ acid naftionic

Vopseşte bumbacul în roşu şi lîna în roşu viu.

Benzopurpurina 10 B o-dianisidină ⟹ acid naftionic

Important prin nuanţa roşu-violaceu

Violet direct N .

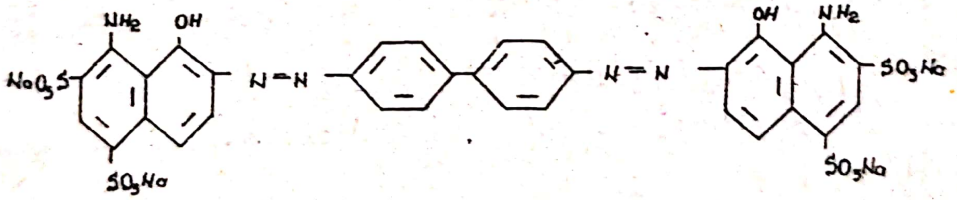


benzidină ⟹ acid gama

Cuplarea se face în mediu slab acid. Vopseşte bumbacul în mediu slab alcalin şi slab acid în violet, de asemenea lîna şi mătasea, cu bună rezistenţă.

Albastru direct A: benzidină $\xrightarrow{alc.}$ acid H, puţin rezistent la lumină.

Albastru pur diamin FF



benzidină $\xrightarrow{alc.}$ acid Chicago SS

Vopseşte bumbacul şi lîna în albastru pur, cu rezistenţă mică la lumină. Complexarea cu cupru schimbă nuanţa spre verde. La preluorări umede din complex se regenerează colorantul iniţial

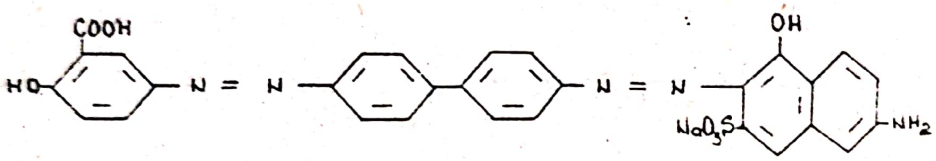
Coloranţi disazoici asimetrici $O \xleftarrow{1} B \xrightarrow{2} C_1$

Coloranţii disazoici asimetrici se obţin din două componente de cuplare diferite. Prima cuplare se face cu componenta

de cuplare puţin energică (acid salicilic), iar a doua cu componenta de cuplare energică (acid R, acid H etc.) deoarece a doua grupă diazo benzidinică are viteza de reacţie mai mică.

Majoritatea coloranţilor asimetrici se obţin făcînd prima cuplare cu acidul salicilic, iar a doua cu acid naftionic, acid I, acid gama, fenil gama, rezultînd coloranţi cu rezistenţă mică la spălat, dar prin tratarea vopsirilor cu săruri de cupru se formează complecşi externi rezistenţi.

Brun direct M

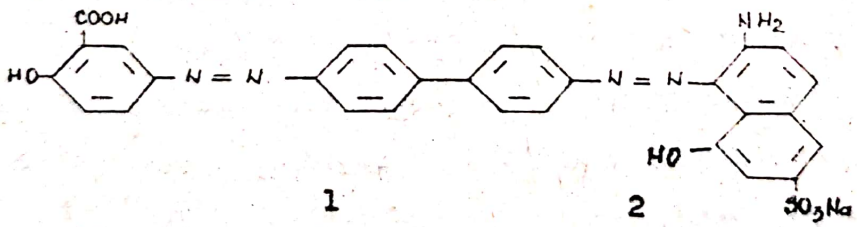


1 2

acid salicilic ← benzidină → acid gama
alcalin

Vopseşte bumbacul şi lîna în brun roşcat, cu rezistenţă la lumină 3-4, la spălat 2-3

Roşu direct M

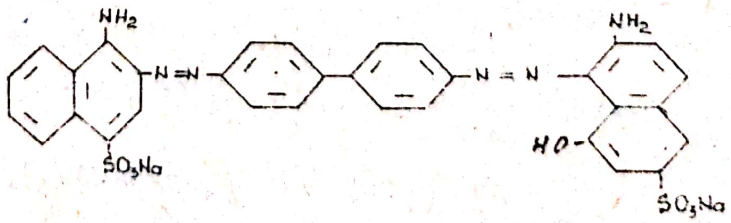


1 2

acid salicilic ← benzidină → acid gama
slab acid

Vopseşte lîna şi bumbacul în roşu închis, cu rezistenţă la lumină 4-5, la spălat 2-3.

Bordo direct A

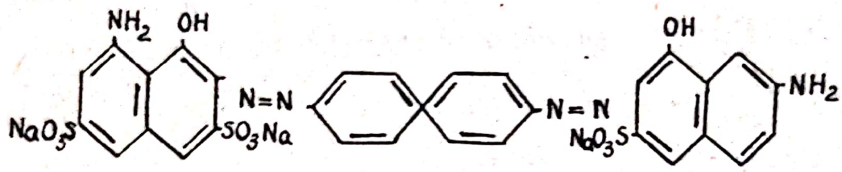


1 2

acid naftionic ← benzidină → acid gama
acid slab acid

Culoarea se situează între Roşu Congo (benzidină ⟹ acid naftionic) şi Violet direct N(benzidină ⟹ ac.gama). Vopseşte bumbacul, viscoza şi lîna în bordo, cu rezistenţa la lumină 4, la spălat 2.

Negru diazotabil BH



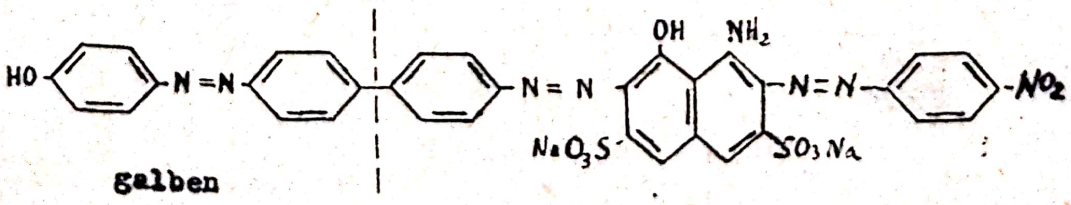
$$\text{acid H} \xleftarrow[\text{alc.}]{1} \text{benzidină} \xrightarrow[\text{alc.}]{2} \text{acid gama}$$

Vopseşte bumbacul şi celuloza în bleumarin. Diazotat pe fibră şi developat cu β -naftol trece în bleumarin închis, developat cu m-fenilendiamină devine negru ronjabil. Se fabrică în cantităţi mari.

Coloranţi benzidinici trisazoici

Cu mici excepţii, această grupă de coloranţi prezintă nuanţe închise verzi, albastre, brune şi negre, cu rezistenţe la lumină şi spălat mediocre. Coloranţii verzi apar ca amesteo în moleculă de coloranţi galbeni şi albaştri. Coloranţii verzi se obţin după schema: $C_2 \xleftarrow{3} B \xrightarrow{2} (C_1 \xleftarrow{1} A)$.

Verde direct A

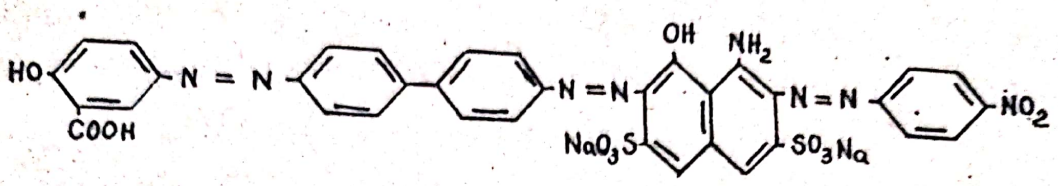


galben

$$\text{fenol} \xleftarrow{3} \text{benzidină} \xrightarrow[\text{acid}]{2} (\text{acid H} \xleftarrow[\text{acid}]{1} \text{albastru}\ \text{p-nitroanilină})$$

Rezistenţă la lumină 2, la spălare 3.

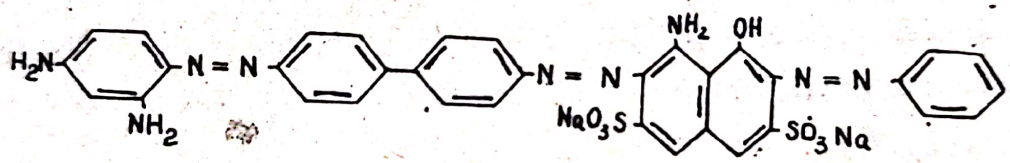
Verde direct G



acid salicilic $\xleftarrow{3}$ benzidină $\xrightarrow{2}$ (acid H $\xleftarrow{1}$ p-nitroanilină)

Negru direct A

Se obţine introducînd componentele de reacţie în altă ordine.

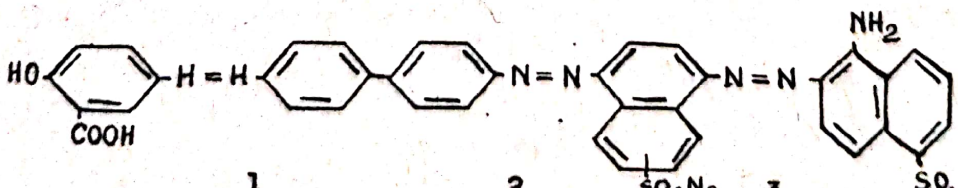


m-fenilendiamină $\xleftarrow{3}$ benzidină $\xrightarrow[\text{acid}]{1}$ acid H $\xleftarrow[\text{acr.}]{2}$ anilină

Foarte utilizat la vopsirea în negru şi negru-verzui a bumbacului şi semilînei. Poate fi tratat pe fibră cu formaldehidă sau cu p-nitroanlină diazotată.

Coloranţii trisazoici obţinuţi după schema $\text{C}\xleftarrow{1}\text{B}\xrightarrow{2}\text{C}\xrightarrow{3}$(au nuanţe brune.

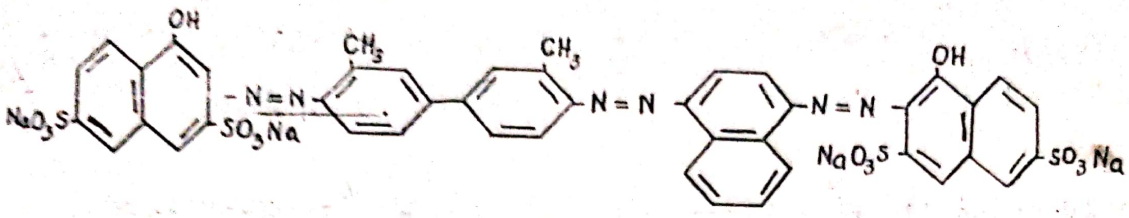
Brun închis benzoextra



acid salicilic $\xleftarrow{1}$ benzidină $\xrightarrow{2}$ acid Cleve $\xrightarrow{3}$ acid Laurent

Albastru benzo rezistent R

Albastru benzo rezistent R



acid ε $\xleftarrow{2}$ o-tolidină $\xrightarrow{1}$ α(naftilamină $\xrightarrow{3}$ acid ε

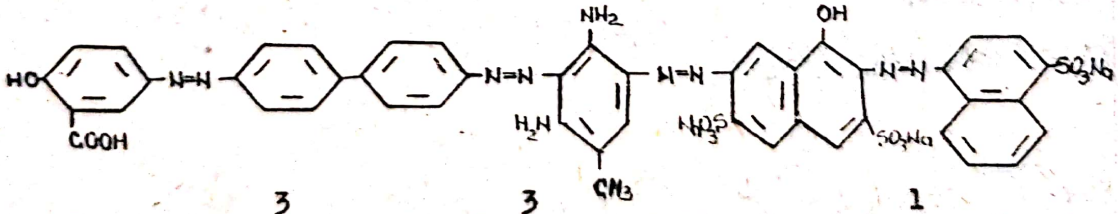
Coloranţi tetrakisazoici benzidinici

La coloranţii în care grupele azo leagă liniar un sistem de nuclee aromatice, creşterea numărului de grupe azo prin diazotarea grupei aminice finale devine tot mai grea, se acumulează coloranţi parazitari şi purificarea finală devine costisitoare.

Este preferabil ca ultima diazotare şi cuplare să se facă pe fibră. Vopsirile obţinute cu coloranţi poliazoici au nuanţe brune şi negre lipsite uneori de interes. Solubilitatea şi afinitatea pentru fibră scad de asemenea.

Cu anumite componente s-au obţinut totuşi coloranţi tetrakisazoici bruni şi negri cu bună rezistenţă la spălare.

Brun trisulfon B



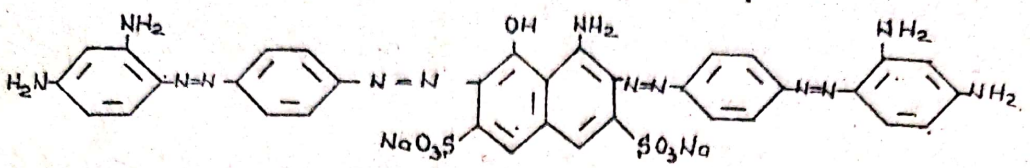
acid salicilic $\xleftarrow{3}$ benzidină $\xrightarrow{3}$ m-toluilendiamină $\xleftarrow{1}$ ac.2-amino-8-naftol-3,6-disulfonic $\xleftarrow{2}$ acid naftionic

Vopseşte bumbacul în galben-brun. Prin cromare şi cuprare capătă bună rezistenţă la lumină şi spălat.

Brun trisulfon G conţine o-tolidină în locul benzidinei

Brun trisulfon GG, se obţine cu o-dianisidină

Negru brun rezistent G

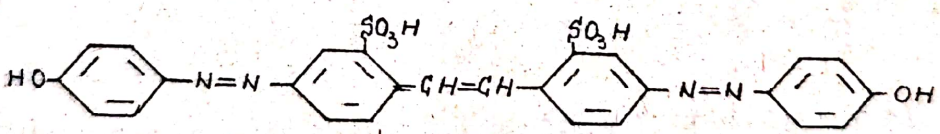


Se obţine prin cuplarea a doi moli p-nitroanilină la acidul H, reducerea şi diazotarea grupelor nitrice şi cuplarea cu doi moli m-fenilendiamină. Rezistenţa vopsirilor este între mediocru şi bun. Se amiliorează prin tratare cu formaldehidă.

g) Coloranţi azoici stilbenici

In secţia de fabricare a coloranţilor azoici, pentru obţinerea coloranţilor stilbenzici azoici se foloseşte acidul 4,4i diamino-stilben-2,2'-disulfonic. Colorantul cel mai important este Crisofenina. In prima fază se obţine colorantul intermediar, Galbenul strălucitor.

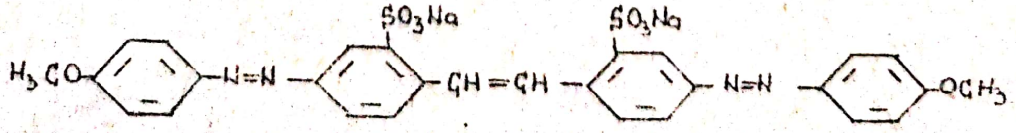
Acidul diaminostilbendisulfonic tetrazotat cuplează în mediu alcalin două molecule de fenol



Galben strălucitor

Galbenul strălucitor nu se foloseşte în vopsitorie, ci ca indicator, înroşindu-se în mediu alcalin.

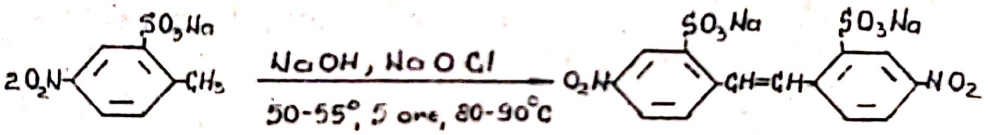
Prin etilarea grupelor hidroxilice cu clorură de etil în soluţie alcoolică apoasă alcalină la 100°C şi presiune de 6 atmosfere se obţine Crizofenina:



Crizofenina vopseşte bumbacul, lîna şi mătasea în aceeaşi nuanţă (colorant universal). Rezistenţa faţă de lumină 4-5.

Plecînd de la acidul p-nitrotoluen-o-sulfonic se pot obţine coloranţi azoici stilbenici în care grupa azo se formează într-un proces de oxido-reducere, anume, grupa metilică este oxidată de către grupele nitrice care se reduc succesiv la grupe azoxi- şi azo- , rezultînd un amestec de produşi de culoare galbenă. Practic se încălzeşte sarea de sodiu a acidului p-nitrotoluen-o-sulfonic cu soluţie de NaOH la cca 100°C, rezultînd un colorant substantiv numit Galben-Solar. Galben Solar nu este o substanţă unitară.

Dacă oxidarea acidului p-nitrotoluen-o-sulfonic se face în prezenţa hipocloritului de sodiu, atunci se obţine produsul unitar, acidul 4,4'-dinitrostilben-2,2'-disulfonic.

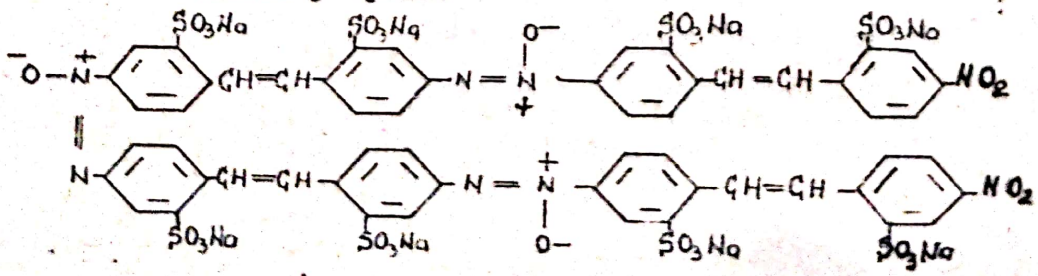


ac.dinitrostilbendisulfonic

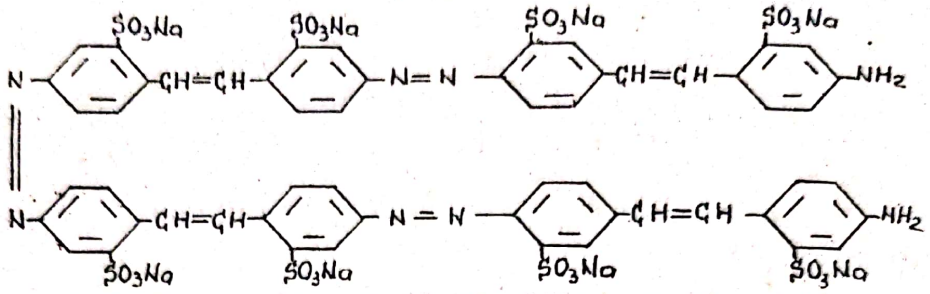
Dacă acţiunea alcaliilor asupra acidului p-nitrotoluen-o-sulfonic se face în prezenţa agenţilor de reducere, ca glucoză sau sulfură de sodiu, se formează coloranţi stilbenici înrudiţi cu Galbenul solar.

Galbenul diamin rezistent A

Constituientul principal din colorantul Galben Solar are următoarea formulă propusă:



Constituientul principal din Galbenul diamin rezistent A, obţinut în prezenţa reducătorilor are structura propusă:



Acidul 4,4'-dinitrostilben-2,2'-disulfonic poate condensa cu diverşi aminoazoderivaţi în soluţii alcaline. In unele cazuri produsul neseparat se reduce cu glucoză sau sulfură de sodiu. Se obţin coloranţi portocalii strălucitori cu rezistenţă la lumină 6-7, la alcalii 5 şi moderat faţă de acizi.

Oranj Sirius supra RRL

Se obţine încălzind un amestec de acid dinitrostilbendisulfonic (1 mol) cu un volum egal de apă, NaOH (1 mol) ca soluţie de 40% şi colorant (acid sulfanilic ⟶ m-toluidină) (1,75 moli). Se trece apoi într-o autoclavă adăugînd NaOH (3,5 moli) şi apă cît să formeze o soluţie de alcalii de 3,6%, se încălzeşte la 102-103°C timp de 2-3 ore.

Pentru separarea colorantului excesul de alcalii se neutralizează cu HCl şi se precipită cu NaCl.

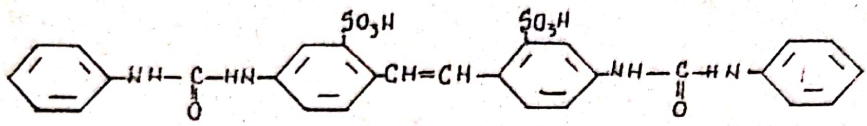
Unii derivaţi stilbenici au găsit aplicare ca agenţi optici de albire. Asemenea produşi au proprietatea de a transforma razele ultraviolete absorbite în radiaţii cu lungimi de undă mai mari, vizibile ochiului omenesc cu nuanţe violacee sau albastre.

Aflat pe fibră, această culoare devine complementară cu nuanţa gălbuie a bumbacului nealbit sau uzat, avînd efect de înălbire (azuraj).

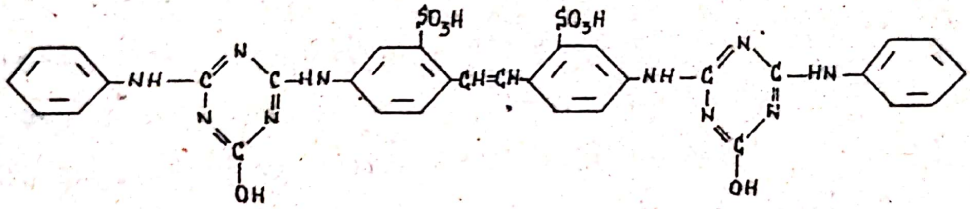
Fluorescenţa este pronunţată la derivaţii acidului diamio-

nostilbendisulfonic la care grupele aminice sînt blocate prin resturi acide. Are substantivitate faţă de fibra celulozică.

Blancofor R. Se obţine prin acţiunea izocianatului de fenil asupra acidului diaminostilbendisulfonic.



Blancofor B



Se obţine făcînd o soluţie de doi moli clorură de cianuril în acetonă şi soluţie de sodă la 0°C, care se introduce în soluţia apoasă a unui mol de acid diaminostilbendisulfonic, în aşa ritm ca soluţia să nu devină alcalină. Se condensează apoi cu doi moli anilină la 12°C, pînă cînd soluţia devine acidă. Final se încălzeşte cu sodă la 95°C, înlocuind ultimul atom de clor cu grupa hidroxilică.

h) Coloranţi substantivi complexaţi cu cupru

Coloranţii azoici substantivi care conţin grupările complexabile formează cu sărurile de cupru compleoşi fără să piardă substantivitatea.

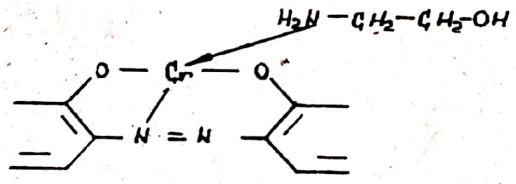
Colorantul se tratează cu sulfat de cupru la temperatura de 50-120°C, condiţii în care se eliberează acid sulfuric şi se formează complexul. In cazul coloranţilor o,o'-dihidroxiazo, încălzirea sărurilor de cupru se face în prezenţa amoniacului şi a unor baze organice ca piridina, etanolamina ş.a.

Complexarea decurge bine dacă legarea cuprului de colorant are loc în timpul cuplării în mediu alcalin. Se formează hidrat de cupru care absoarbe parţial colorantul formînd complex. La temperatură ridicată şi prelucrare de lungă durată, sulfatul de cupru acţionează oxidant distrugînd parţial colorantul. Aceasta se înlătură înlocuind sulfatul de cupru în timpul cuplării cu săruri de cupru complexe, solubile în apă ca:

tetramincuprosulfat $[Cu(NH_3)_4]\ SO_4$ sau

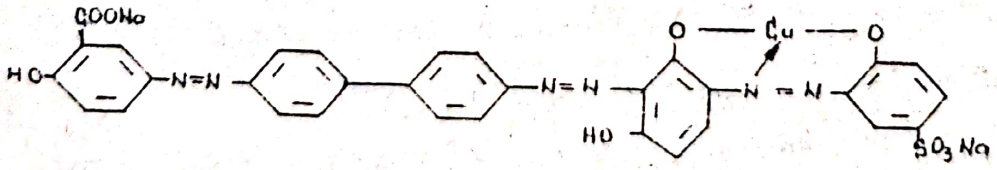
tetramincuproclorură $[Cu(NH_3)_4]\ Cl_2$

Coloranţii azoici cuprati insolubil sau greu solubili li se adaogă în baia de vopsire unele baze organice ca mono-, di- şi trietanolamină care formează complecşi solubili.



Complexul fixat pe fibră eliberează baza organică rămînînd pe fibră colorantul cuprat insolubil.

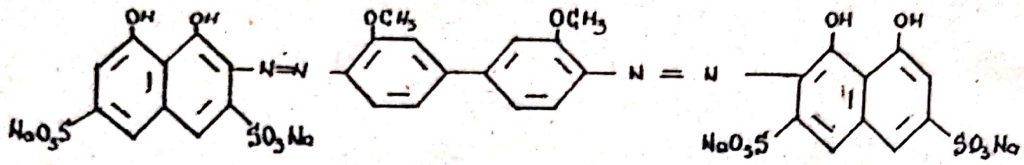
Brun Sirius rezistent BRLV



Colorantul monoazoic obţinut cu acidul 2-aminofenol-4-sulfonic şi rezorcină se tratează cu sulfat de cupru în mediu alcalin. Complexul brun cuplează apoi intermediarul obţinut din benzidină tetrazotată cuplată cu un mol acid salicilic. Rezis-

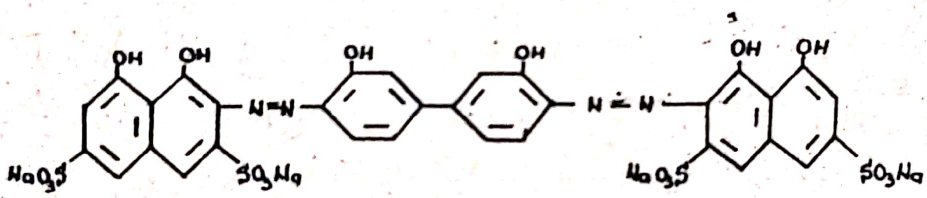
tenţă la spălat 4-5.

<u>Albastru Sirius rezistent GL</u>, este complexul cu Cu al coloran-tului.



o-dianisidină ⟹ acid cromotrop

La tratare cu sulfat de cupru şi amoniac grupele $-OCH_3$ trec în $-OH$:



o,o'-dihidroxibenzidina ⟹ acid cromotrop

Prin cuprare trece în Albastru Sirius rezistent GL.

Unii coloranţi ai căror complecşi sînt greu solubili în apă se cuprează după vopsirea fibrelor.

<u>Benzoalbastru cuprabil BB</u>

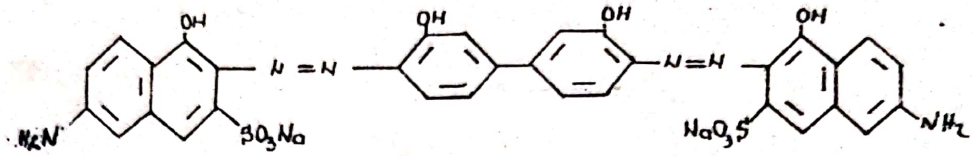
acid Neville Winther ⟵ benzidină ⟶ acid fenil I

<u>Benzoviolet cuprabil BBL</u>

acid I ⟵ acid o,o'-benzidindicarboxilic ⟶ acid 1-naftol-5-sulfonic

Albastru direct A cuprabil

o,o'-dihidroxibenzidina ⟹ acid I



După cuprare pe fibră cu sare de cupru se formează culoarea albastră rezistentă la spălare şi lumină.

Coloranţii cu grupe carboxilice solubilizante, aflate în poziţii complexibile, după cuprare se obţin vopsiri rezistente la prelucrări umede.

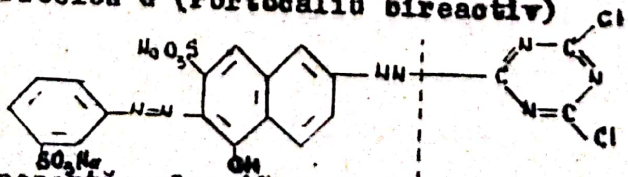
5. COLORANTI REACTIVI

In 1956, în Anglia, la sărbătorirea centenarului primului colorant de sinteză, Mauveina lui Perkin, s-au făcut primele comunicări asupra coloranţilor reactivi Procion (I.C.I.).

Coloranţii reactivi conţin în moleculă o grupă de atomi, "componentă reactivă", capabilă să reacţioneze cu: grupele hidroxilice celulozice sau cu grupe aminice din fibrele proteinice şi poliamidice formînd o legătură covalentă între colorant şi fibră, legătură superioară forţelor cu care se fixează toţi ceilalţi coloranţi. Colorantul reactiv este format dintr-o componentă colorată, Col. o componentă reactivă R şi grupe solubilizante S ($-SO_3H$, -COOH).

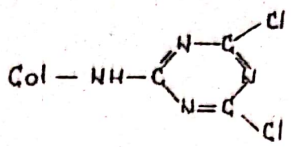
a) Derivaţi triazinici

Portocaliu Procion G (Portocaliu bireactiv)

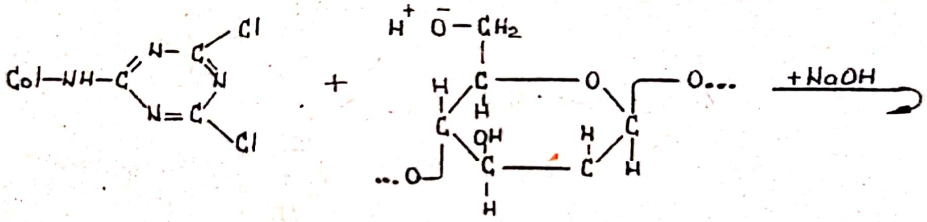


componentă colorată Col | componentă reactivă R

Portocaliu Procion G aparţine grupei coloranţilor triazinici bireactivi, reprezentaţi prin formula generală:

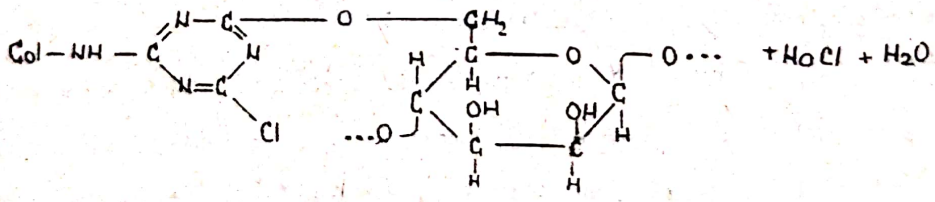


Fixarea colorantului pe fibra de bumbac se face prin reacţia dintre atomii de clor triazinici şi grupele hidroxilice celulozice, în mediu alcalin. Restul glucopiranozic din celuloză, în cea mai mare parte reacţionează prin grupa hidroxilică primară ionizată.



colorant bireactiv triazinic

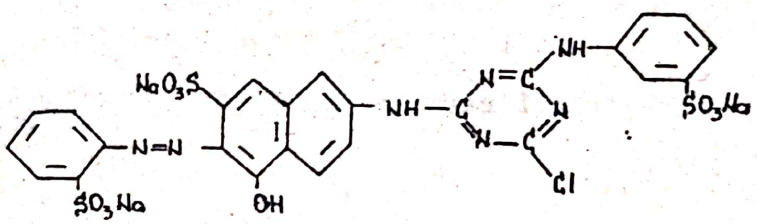
rest glucopiranozic celulozic



O mică parte din restul glucopiranozic reacţionează şi prin grupă hidroxilică secundară. Vopsirea se face la temperatura camerei. In procesul vopsirii coloranţii (Procion) bireactivi pot reacţiona cu unul sau cu ambii atomi de clor formînd legături esterice cu una sau cu două grupe hidroxilice celulozice. Inlocuirea succesivă a atomilor de clor din clorura de cianuril se face prin schimbarea condiţiilor de reacţie care

devin succesiv mai energice. Procesul de vopsire cu coloranţii bireactivi este mai greu de controlat. Dificultatea se înlătură prin înlocuirea unui al doilea atom de clor cu un rest de amină obţinînd coloranţi monocloruraţi (monoreactivi), numiţi Cibacron:

Portocaliu Cibacron (Portocaliu reactiv MG)



Colorantul Cibacron monoreactiv în procesul vopsirii formează esterul celulozic la temperatură de 60-90°C.

In procesul vopsirii fibrele celulozice impregnate cu soluţia neutrală de colorant se prelucrează alcalin concomitent sau ulterior, celuloza (Cel) reacţionînd sub forma sodată rezultînd legătura covalentă esterică:

$$Col\text{-}R\text{-}Cl + Na^{+}O^{-}\text{-}Cel \longrightarrow Col\text{-}R\text{-}O\text{-}Cel + NaCl$$

Fibrele proteice şi poliamidice reacţionează după schema:

$$Col\text{-}R\text{-}Cl + H_2N\text{-}lînă \longrightarrow Col\text{-}R\text{-}NH\text{-}lînă + HCl$$

Un mare neajuns al coloranţilor reactivi este că cca 10-40% colorant hidrolizează cu apa înaintea fixării pe fibră, dînd un colorant (I) fără însuşiri reactive:

$$Col\text{-}R\text{-}Cl + H_2O \longrightarrow \underset{(I)}{Col\text{-}R\text{-}OH} + HCl$$

Colorantul (I) se fixează pe fibră destul de slab, impunînd totuşi energice spălări cu apă.

Dacă la coloranţii monoreactivi (Cibacron) al doilea atom de clor a fost substituit cu o componentă colorată se lărgeşte

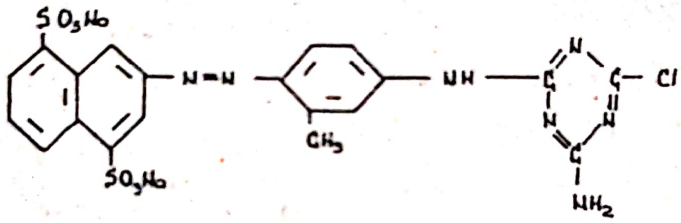
gama de culori şi scade rezistenţa la lumină. Dacă substituientul al doilea nu influenţează culoarea poate influenţa favorabil capacitatea de vopsire şi rezistenţă.

Reactivitatea colorantului descreşte cu creşterea bazicităţii substituienţilor din nucleul triazinic.

Componenta de cuplare (Col) poate fi colorant monoazoic (rar disazoic), antrachinonic, ftalocianinic, diverşi pigmenţi sau substanţe colorate cu sau fără afinitate faţă de fibra de vopsit.

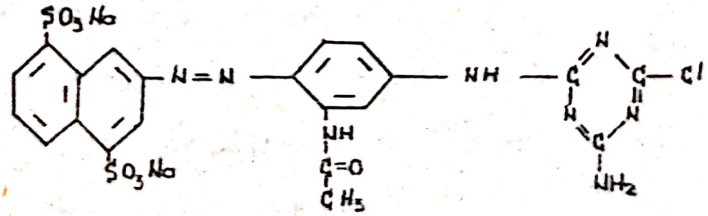
Exemple de coloranţi reactivi obţinuţi cu clorura de cianuril:

Galben Procion



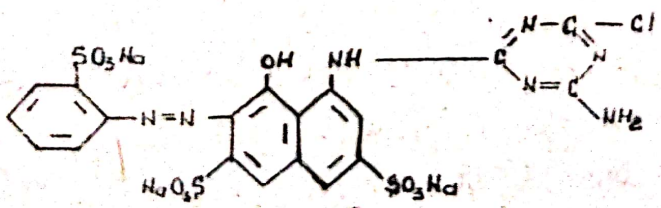
acid 2-naftilamin-4,8-disulfonic ⟶ m-toluidină + clorură de cianuril

Galben Cibacron R



acid 2-naftilamin-4,8-disulfonic ⟶ m-fenilendiamină acetilată + clorură de cianuril+amoniac

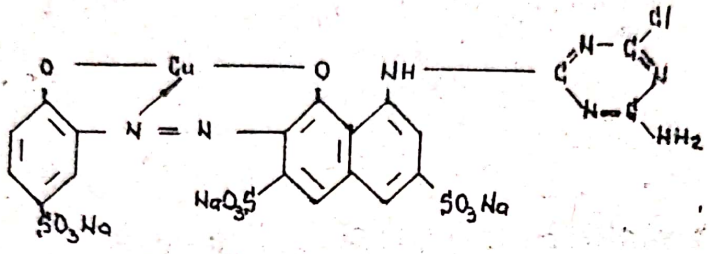
Roşu Cibacron strălucitor B(Roşu reactiv MB)



acid ortanilic acid H + clorură de cianuril + amoniac

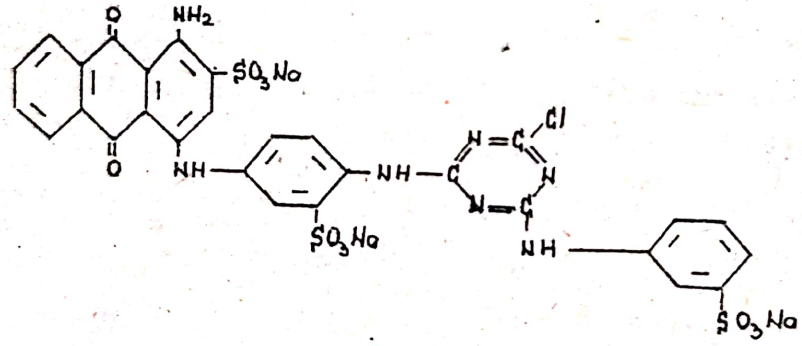
Violet Cibacron 2R, obţinut după schema:

acid 2-aminofenol-4-sulfonic ⟶ acid H + clorură de cianuril, posedă grupe complexabile de tipul o,o'-dihidroxiazo. Complexul cuprat are formula:



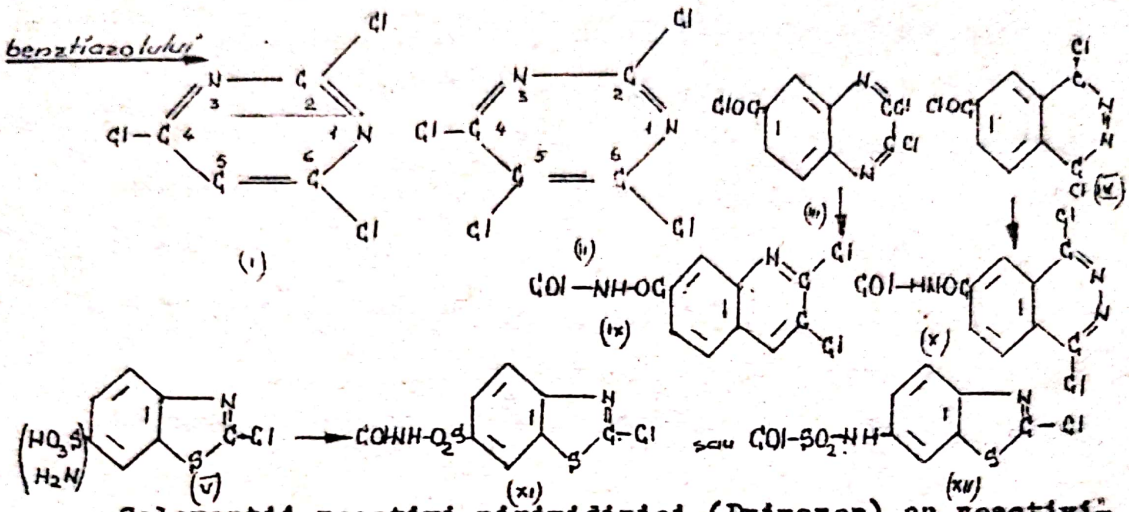
Tonuri albastre se obţin dacă componenta colorată conţine nucleu antrachinonic:

Albastru Procion HBS

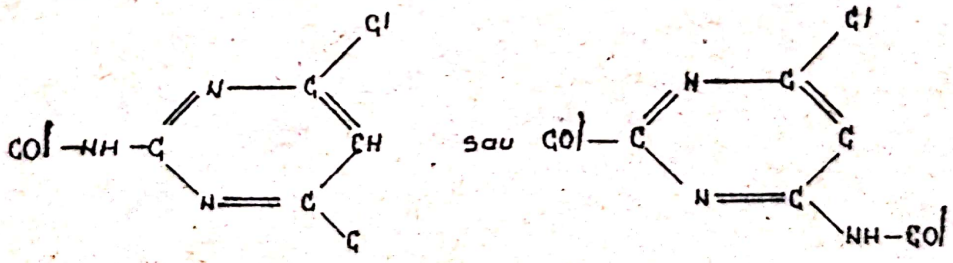


acid bromaminic + acid 1,4-diamin-2-sulfonic + clorură de cianuril + acid metanilic

Componentă reactivă (R), în afara clorurii de cianuril mai pot fi alte nuclee heterociclice capabile de substituţie nucleofilă, ca derivaţii pirimidinei (tri- şi tetra-clorpirimidina) (I) şi (II), chinoxalinei (clorura acidului 2,3-diclorochinoxalin-6-carboxilix) (III), ftalazinei (clorura acidului 1,4-diclorftalazinic -6carboxilic) (IV), benziazolului 2-clorbenztiazol-6-(aminic sau sulfonic) (V).



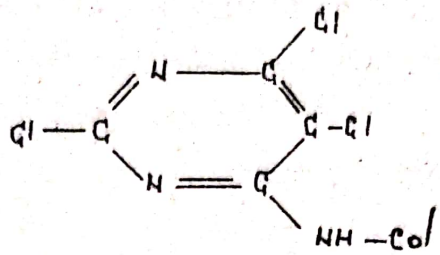
Coloranţii reactivi pirimidinici (Drimaren) au reactivitate mai mică decît derivaţii triazinici. Cu triclorpirimidina (I) se obţin două tipuri de coloranţi diclorpirimidinici (VI) şi (VII).



(VI) (VII)

Tetraclorpirimidina reacţionează numai cu atomii de clor din poziţiile 2 şi 4-6 care sînt identici. Atomul de clor din poziţia 5 nu este reactiv nici faţă de grupa aminică a coloranţului, nici faţă de fibră.

b) Coloranţi triclorpirimidinici (VIII)



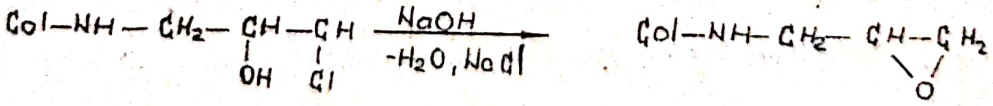
(VIII)

Se presupune că se fixează pe fibră prin reacţia atomului de clor din poziţia 2. Coloranţii triclorpirimidinici au reactivitate superioară coloranţilor diclorpirimidinici. Coloranţii (IX, X, XI, XII) nu au importanţă practică.

Alte tipuri de coloranţi reactivi fără nuclee heterociclice aromatice

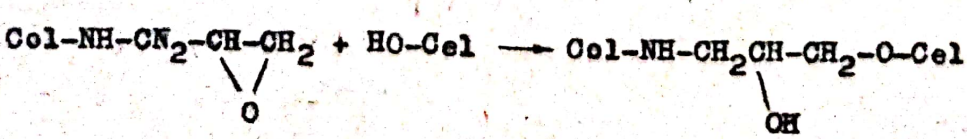
e) Coloranţi reactivi cu grupări epoxidice

Pot fi derivaţi de epiclorhidrină sau propilenoxid. Se obţin prin acţiunea epiclorhidrinei asupra colorantului aminic. Derivatul epiclorhidrinic, sub acţiunea alcaliilor, trece în derivat de propilenoxid:



derivat de clorhidrină derivat de propilenoxid

In procesul vopsirii în mediu alcalin, colorantul clorhidric trece în colorant propilenoxidic care reacţionează cu grupa hidroxilică a celulozei:



d) Coloranţi reactivi cu inel etileniminic

Inelul etileniminic $-N\begin{<}{CH_2}{CH_2}$ se poate asemui cu inelul epoxidic. Introducerea inelului etileniminic în molecula colorantului se face după schema:

$$Col\text{-}SO_2Cl + H_2N\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH \xrightarrow[-HCl]{} Col\text{-}SO_2NH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH \xrightarrow[-HCl]{+HClSO_3}$$

Colorant etanolamină
sulfoclorură

$$\longrightarrow Col\text{-}SO_2\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}SO_3H \xrightarrow[-Na_2SO_4,\ -2H_2O]{+2NaOH} Col\text{-}SO_2\text{-}N\begin{<}{CH_2}{CH_2} + HO\text{-}Cel$$

$$\longrightarrow Col\text{-}SO_2\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}Cel$$

e. Coloranţi reactivi vinil-sulfonici (coloranţi Remazol)

In calitate de grupă reactivă coloranţii Remazol conţin un rest de ester sulfuric al β -hidroxietilsulfonei (I)

(I) $Col\text{-}SO_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}SO_3Na$,

sau rest de β -halogenetilsulfonă (II)

(II) $Col\text{-}SO_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}Cl$

Obţinerea grupei $-SO_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OSO_3H$ se face pleciînd de la un colorant sulfoclorură sau de la o sulfoclorură intermediară obţinerii colorantului care se reduce la sulfinat de sodiu, care, mai departe, cu oxid de etilenă treoe în β -hidroxietilsulfonă. Final, are loc esterificarea cu H_2SO_4 sau $HClSO_3$:

$$Col\text{-}SO_2Cl \xrightarrow{Na_2SO_3} Col\text{-}SO_2Na + \begin{<}{CH_2\text{-}CH_2}{O}$$

sulfinat de sodiu

$$\longrightarrow Col\text{-}SO_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH \xrightarrow[-H_2O]{+H_2SO_4}$$

-hidroxietil-sulfonă

$Col-SO_2-CH_2-CH_2-O-SO_3H$

esterul sulfuric al β -hidroxietil-sulfonei colorantului

Gruparea esterică, în mediu alcalin, trece în gruparea vinil-sulfonică:

$$Col-SO_2-CH_2-CH_2-O-SO_3Na \xrightarrow[-Na_2SO_4,H_2O]{+\ NaOH} Col-SO_2-\overset{\alpha}{CH}=\overset{\beta}{CH_2}$$

colorant vinil-sulfanic

Grupa sulfonil, atrăgătoare de electroni, încarcă pozitiv carbonul din poziţia β care se va uni cu anionul de celuloză sau cu electronii neparticipanţi de la un atom de azot proteic:

$$Col-SO_2-CH=CH_2 + \bar{O}-Cel \xrightarrow{H^+} Col-SO_2-CH_2-CH_2-OCel$$

Formarea vinil-sulfonei are loc imediat după adăugarea hidroxidului de sodiu în soluţia colorantului Remazol. O cantitate mai mare de un echivalent hidroxid de sodiu duce la formarea hidroxietilsulfonei, fără activitate faţă de fibră.

$$Col-SO_2-CH_2-CH_2-OSO_3Na \xrightarrow[-Na_2SO_4]{+NaOH} Col-SO_2-CH_2-CH_2-OH$$

hidroxietilsulfonă inactivă

f) <u>Coloranţi reactivi derivaţi de β -clorpropionilamidă</u>

$$Col-NH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_2-Cl$$

Componenta colorată (Col) poate fi colorant monoazoic, antrachinonic sau heterociclici analogi antrachinonei în care o grupă carbonil este înlocuită cu S, SO_2 sau NH. Au reactivitate mai mică. Se utilizează la vopsirea pielii, celulozei, fibrelor proteinice şi poliamidice.

g) <u>Derivaţii amidei acidului acrilic</u>. Coloranţii cu structurile de mai jos

$$Col-NH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_2OSO_3H \quad \text{şi} \quad Col-NH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_2-Cl$$

în mediu alcalin trec în forme acrilamidice Col-NH-C(=O)-CH=CH_2 active. Fixarea pe fibră are loc după schema:

$$\text{Col-NH-C(=O)-CH=CH}_2 + \text{O-Cel} \xrightarrow{H^+} \text{Col-NH-C(=O)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-Cel}$$

Rezistențele coloranților reactivi la spălat, frecare, solvenți organici și acizi organici sînt superioare coloranților din alte clase.

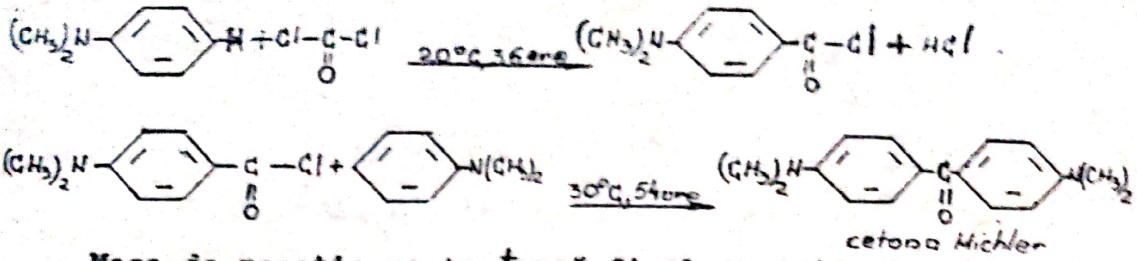
Acizii minerali și alcaliile în unele cazuri schimbă nuanțele. Rezistența la lumină depinde de structura colorantului (Col) situîndu-se între satisfăcătoare și foarte bună. Rezistența față de clor și hipoclorit este mică.

VI. COLORANȚI DIFENILMETANICI

Coloranții difenilmetanici sînt derivații difenilmetanului. Pentru obținerea lor nu se pleacă de la hidrocarbura difenilmetan ci de la derivații benzenului care conțin grupe auxocrome. Unirea nucleelor benzenice se face prin intermediul unui atom de carbon provenit din aldehida formică, fosgen sau grupa metil halogenată.

Tetrametildiaminobenzofenona (cetona Michler) și tetrametildiamino-difenilmetanul (baza metanică) sînt principalii intermediari pentru obținerea coloranților difenilmetanici și trifenilmetanici.

Cetona Michler se obține prin fosgenarea dimetilanilinei (4 moli) cu fosgen (1 mol). Excesul dimetilanilinei servește ca mediu bazic pentru fixarea acidului clorhidric. Reacția are loc în două faze:

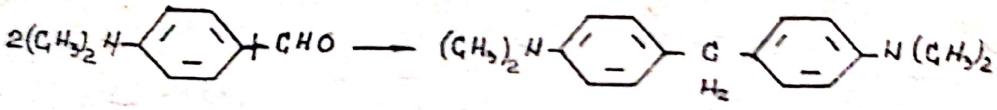


cetona Michler

Masa de reacţie se tratează final cu acid clorhidric, la cald, care dizolvă numai excesul de dimetilanilină. Cetona Michler puţin bazică nu se dizolvă şi se filtrează. Randament 76%.

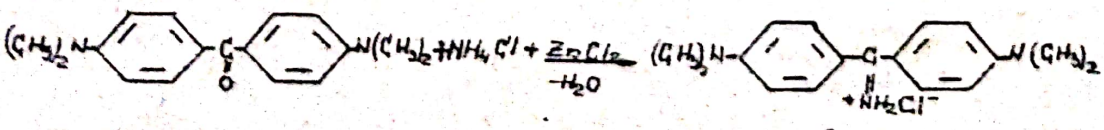
a/

Tetrametildimino-difenilmetanul (baza metanică) se obţine condensînd dimetilanilina cu aldehidă formică.



Intr-un vas emailat se încălzeşt sub reflux dimetilanilină (2 moli) cu exces de 5%, acid clorhidric (254 kg) (d = 1,17) şi puţin acid sulfanilic (catalizator). După formarea clorhidratului se răceşte la 25°C se introduce aldehidă formică (1 mol = 75 kg de 40%) se ridică temperatura la 90°C menţinînd 10 ore. Se alcalinizează cu o soluţie de carbonat de sodiu (125 kg + apă 200 l). Se îndepărtează dimetilanilina cu abur, iar conţinutul aparatului se introduce în apă (1000 l), se agită, se filtrează şi se usucă, obţinîndu-se baza metanică (240 kg).

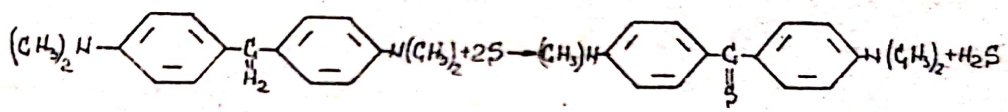
Auramina O, este aproape singurul colorant difenilmetanic fabricat în cantităţi mari. Cel mai simplu se obţine prin acţiunea clorurii de amoniu asupra cetonei Michler în prezenţa deshidratantului $ZnCl_2$



Auramina

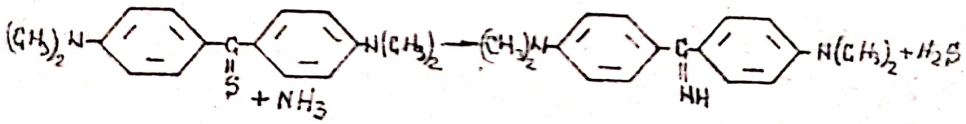
Reacţia are loc într-un vas de fontă în care substanţa perfect uscată se încălzeşte la 160-170°C, masa de reacţie trece în stare topită. Dacă o probă se dizolvă în apă colorantul se extrage cu apă de 50°C şi se filtrează. Din filtrat, prin adaos de sare, colorantul se depune sub formă floconoasă. Randament 67%.

Cetona Michler, a cărei obţinere necesită utilizarea fosgenului, este înlocuită cu baza metanică. Pentru obţinerea auraminei, baza metanică se încălzeşte cu sulf şi amoniac în prezenţă de NaCl lipsită de clorurile de Ca şi Mg, care sînt dăunătoare.

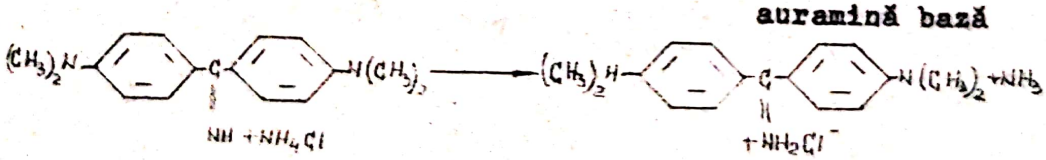


baza metanică — tiocetona

Tiocetona cu amoniacul trece în auramină bază, care, cu clorura de amoniu trece în auramină sare:



auramină bază

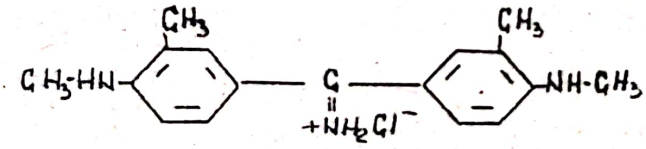


Fabricarea se face cel mai bine în aparat de tip Frederking de cca 4500 l, orizontal, cu agitator, verificat la presiune de cca 3 atmosfere, în care peste 1350 kg sare se introduce un amestec fin măcinat de bază metanică (270 kg), sulf (90 kg) şi acid oxalic (75 kg). Se încălzeşte sub agitare la

170°C. Amoniacul uscat prin răcire și trecere peste sodă caustică solidă, cu ajutorul compresorului, se introduce pe la partea inferioară. Temperatura inițială de 145°C urcă până la 172°C, menținînd cca 11 ore. Gazele rezultate trec printr-un ciclon, apoi prin vase cu soluție de sodă concentrată, care absoarbe hidrogenul sulfurat.

După întreruperea curentului de amoniac din masa de reacție se înlătură urmele de amoniac, prin insuflare de aer. Masa se trece în apa sărată de la o operație precedentă. Sarea din masa de reacție se dizolvă iar Auramina insolubilă se filtrează și se spală cu puțină apă. Auramina brută se dizolvă în apă de 50-60°C, se filtrează rapid și se adaugă sare. Colorantul filtrat se usucă sub vid și se macină.

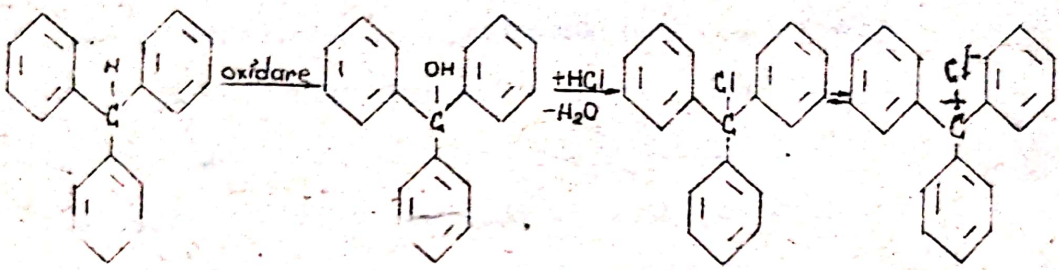
Auramina G, cu nuanță mai verde se obține dacă dimetilanilină este înlocuită cu N-monometil-o-toluidina:



Ambii coloranți dau vopsiri slab rezistente, totuși, nuanța galben-verzui frumoasă impune în anumite scopuri utilizarea lor în cantități mari, în special Auramina O. Auramina O vopsește lîna direct, bumbacul numai după mordantare cu tanin și emetic. Vopsirea se face în jurul temperaturii de 50°C. La temperatură mai ridicată Auramina O hidrolizează, regenerînd cetona Michler. Cu acidul wolfram-molibden-fosforic formează lacuri insolubile colorate rezistente la lumină (lacuri Fanal). Numai în Elveția, pentru vopsirea cutiilor de chibrituri se folosesc anual 8 vagoane colorant.

VII. COLORANȚI TRIFENILMETANICI

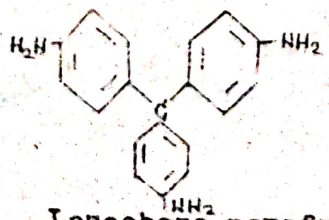
Trifenilmetanul, ca atare, este o hidrocarbură incoloră; supus oxidării trece în trifenilcarbinol, care cu acid clorhidric formează esterul clortrifenil-metan, substanță albă, care în soluție de acid sulfuric se dizolvă în nuanță galbenă, fiind disociat în ioni:



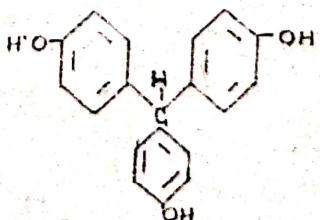
trifenil-metan incolor — trifenil-carbinol incolor — ester clor-trifenil-metan incolor — galben în soluție sulfurică

Radicalii fenilici pot fi înlocuiți cu radicali naftalenici sau heterociclici, de unde și denumirea de coloranți triarilmetanici care se dă acestei clase de coloranți.

Introducerea de grupe auxocrome aminice sau hidroxilice în radicalii fenilici (arilici) în poziția para față de carbonul metanic duc la derivați mono-, di- și triaminofenil-metanici sau mono-, di- și trihidroxi-trifenilmetanici, compuși incolori numiți leucobaze. Culoarea, respectiv cromogenul, conform teoriei chinoidice, apare în urma unor anumite transformări structurale, care rezultă din reacțiile de oxidare și deshidratare:

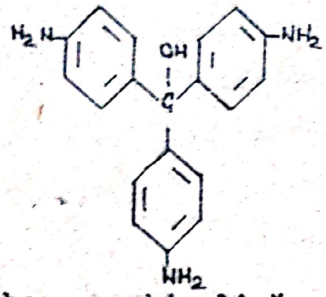


Leucobaza parafuxinei

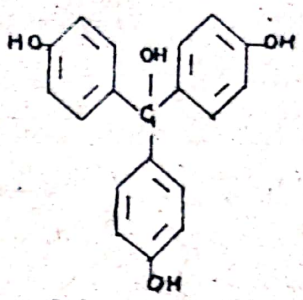


Leucobaza aurinei

Prin oxidarea leucobazelor se obţin bazele carbinolice sau pseudobaze incolore:

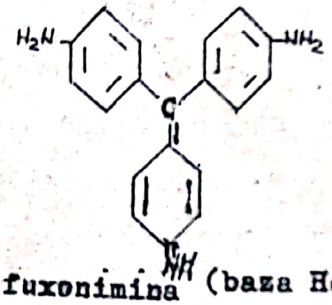


pseudobaza carbinolică a parafuxinei

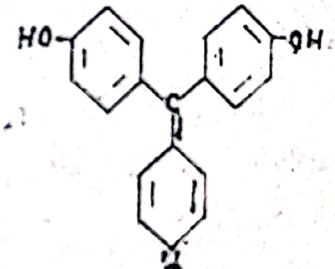


pseudobaza carbinolică a aurinei

Prin <u>deshidratarea</u> pseudobazelor apare cromoforul parachinoidic: cele aminate formează "fuxonimine", iar cele hidroxilate "fuxone"

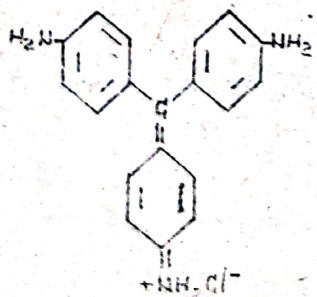


fuxonimina (baza Homolka)

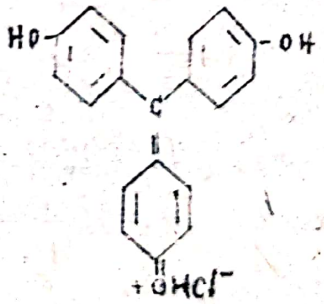


fuxonă

Prin tratarea bazelor carbinolice aminate sau hidroxilate cu acizi se elimină, de asemenea, apă şi se formează săruri care sînt materii colorante:



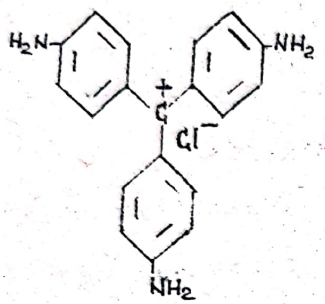
Sare amoniu parafuxină violetă



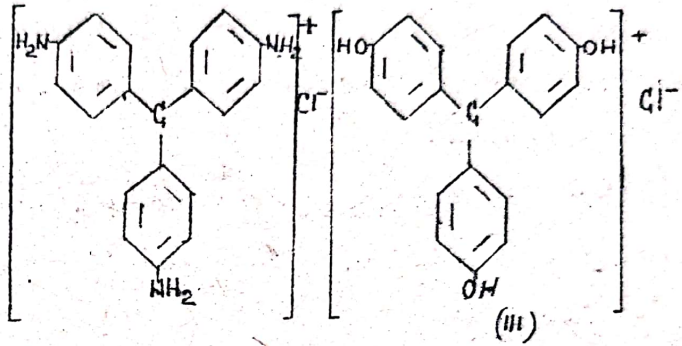
Sare oxoniu roşie

Nu se poate preciza atomul pe care se localizează sarcina

pozitivă. Eliminarea hidroxilului carbonilic cu acid clorhidric arată că sarcina pozitivă poate fi localizată la atomul de carbon metanic, colorantul devine sarea unui carbocation cu formula benzoidică (I) sau considerînd colorantul ca un hibrid al diferitelor structuri limită, se pot reprezenta prin formulele (II) şi (III):



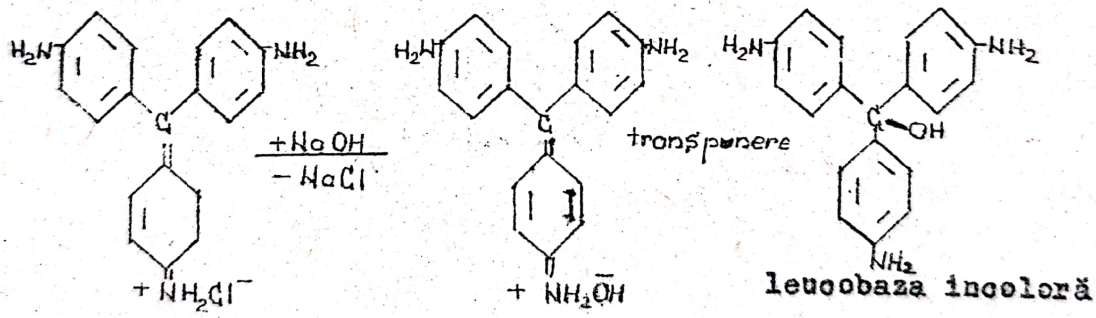
(I) Structura carbocationică a parafuxinei



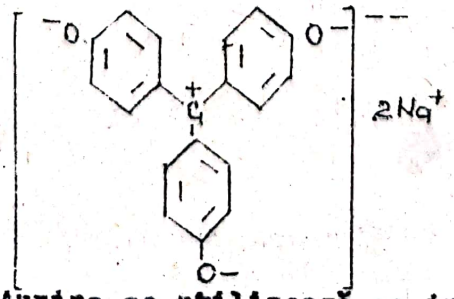
(II) Structuri limită

(III)

Prin tratare cu alcalii a sării colorantului aminic se formează baza colorantului, colorată nestabilă trecînd în pseudobaza incoloră:



Prin tratare cu alcalii a sării clorhidrice a colorantului hidroxilat (III) rezultă o soluţie roşie a sării alcaline, reprezentată prin structura limită:



Aurina se utilizează ca indicator

Coloranţii trifenilmetanici sînt printre primii care s-au obţinut la descoperirea coloranţilor sintetici. Datorită culorilor frumoase au căpătat mare dezvoltare.

Puterea lor de colorare în nuanţe roşii, violete, albastre şi verzi, deosebit de pure şi vii, se întîlneşte mai rar în alte clase.

O proprietate importantă, comparativ cu alţi coloranţi din alte clase, este solubilitatea în alcool şi alţi solvenţi organici utilizaţi la obţinerea lacurilor colorate transparente. Marele dezavantaj al acestor coloranţi este rezistenţa slabă a vopsirilor.

Folosirea lor în industria textilă a cunoscut o scădere pe o lungă perioadă. S-a constatat, mai recent, că aceşti coloranţi aplicaţi pe fibrele poliacrilonitrilice dau vopsiri rezistente ceea ce le creşte din nou importanţa.

Se utilizează la vopsirea hîrtiei şi prepararea cernelurilor poligrafice. In clasa coloranţilor trifenilmetanici se întîlnesc coloranţi bazici, acizi şi acizi complexabili.

Coloranţii bazici precipită cu acidul wolfram-molibdenfosforic formînd pigmenţi (pigmenţi Fanal) frumos coloraţi, cu bună rezistenţă la lumină, utilizaţi în litografie şi imprimerie.

Metode generale de obţinere a coloranţilor trifenilmetanici folosite în tehnică

Pentru a lega trei radicali fenil sau naftil de un carbon metanic se cunosc trei căi:

1. Condensarea benzaldehidei simple sau substituite (1 mol) cu 2 moli de anilină simplă sau alchilată, sau cu doi moli de fenol. Carbonul metanic rezultă din grupa aldehidică. Leucoderivatul format se oxidează la baza carbinolică, apoi se tra-

teazã cu acid.

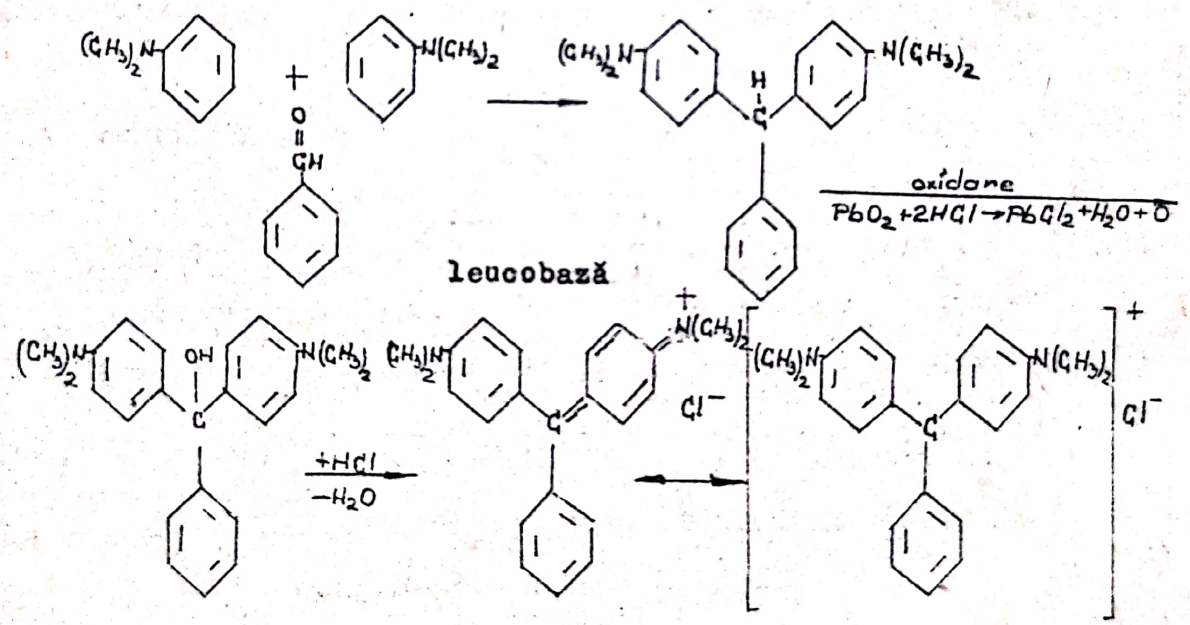
2. Oxidarea unui amestec de amine aromatice dintre care cel puţin una să conţină grupă metilică legată de nucleu sau de azotul aminic. Grupa metil furnizează carbonul metanic.

3. Condensarea unui derivat difenil-metanic (cetonă Michler, baza metanică) cu 1 mol de amină aromatică sau fenol.

Coloranţii care se obţin după natura grupelor auxocrome se împart în: di- şi -triaminotrifenilmetanici şi
di- şi -trihidroxitrifenilmetanici.

1. <u>Coloranţi diaminotrifenilmetanici</u>

<u>Verdele Malachit</u> este un colorant diaminotetrametilat, obţinut prin condensarea dimetilanilinei cu benzaldehida, urmată de oxidarea cu PbO_2 şi acidulare:



bază carbinolică (I) Verde Malachit Structură limită
structură chinoidică

Condensarea se face într-un aparat de fier plumbuit, prevăzut cu răcitor cu reflux în care se introduce benzaldehida (1 mol), dimetilanilina (2,5-2,75 moli) şi un agent de conden-

sare-acid sulfuric de 78% (0,66 moli).

Dimetilanilina se ia în exces pentru a asigura reacţia totală a benzaldehidei (mai scumpă). Se încălzeşte la 100-115°C cca 24 ore. (Se menţionează că un adaos de urme scurtează timpul şi măreşte randamentul în leucoderivat (leucobază).

Se introduce soluţie de hidroxid de sodiu pînă la reacţie alcalină. Se îndepărtează excesul de dimetilanilină cu vapori de apă. Prin îndepărtarea cu apă rece a hidroxidului de sodiu şi decantare, leucoderivatul se întăreşte şi se cîntăreşte în stare uscată pentru a putea calcula cantitatea exactă de PbO_2.

Leucoderivatul se dizolvă în acid clorhidric diluat (apă 400 l + HCl 280 kg). Se răceşte la 0°C cu gheaţă. Oxidarea se face introducînd repede cantitatea necesară de PbO_2 sub formă de pastă proaspăt preparată, agitînd 2 ore.

Separarea colorantului se face îndepărtînd plumbul sub formă de sulfat, adăugînd sulfat de sodiu cristalizat (360 kg). Sulfatul de plumb se filtrează. Colorantul aflat în soluţie sub formă de clorură este trecut în bază carbinolică adăugînd Na_2CO_3 (216 kg). Baza precipitată se filtrează.

Baza carbinolică se redizolvă într-o soluţie formată din apă (600 l), acid oxalic (144 kg) şi oxalat de amoniu (14 kg) încălzind la fierbere. Prin răcire colorantul se separă sub formă de cristale mari de oxalat.

Din soluţia sub formă de clorură (I) colorantul se poate precipita şi ca sare dublă cu clorură de zinc greu solubilă (clorhidratul colorantului (3 moli) + $ZnCl_2$ (2 moli) + H_2O (2 moli).

Colorantul Verde Malachit este un colorant bazic, folosit la vopsitul lînii în mediu de acid acetic, a bumbacului mordantat cu tanin şi emetic, a pielii, fibrelor poliacrilonitrilice,

hîrtiei şi fabricarea pigmenţilor Fanal.

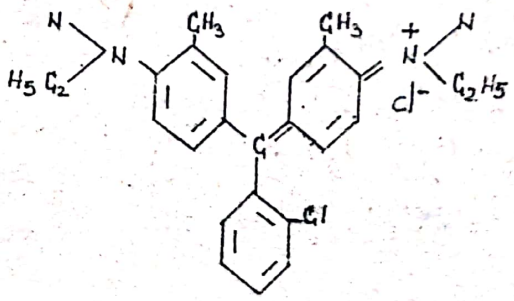
Dacă nu conţine Zn se foloseşte la colorarea bacteriilor şi preparatelor histologice, în medicină ca antiseptic extern, la vindecarea rănilor şi plăgilor, la vindecarea tripanozoamiazei.

Verdele Diamant se obţine plecînd de la benzaldehidă şi dietilanilină. Se foloseşte ca sare sulfat, vopseşte în nuanţă mai galbenă. Este un puternic bactericid extern.

Dacă la prepararea coloranţilor prin această metodă benzaldehida este înlocuită cu benzaldehidă substituită în orto, culoarea variază spre albastru şi se îmbunătăţeşte rezistenţa vopsirilor.

Albastru Rodulin 6 G (Setoglaucin O) se obţine cu o-clorbenzaldehidă şi dimetilanilină. Este mai rezistent faţă de alcalii şi lumină decît verdele Malachit şi Verdele Diamant.

Albastru Astrazon B. Se obţine condensînd o-clorbenzealdehidă cu N-monoetil-o-toluidina:



Albastru Astrazon B

Este rezistent la lumină şi alcalii.

Mai importanţi decît coloranţii bazici în grupa Verdelui Malachit sînt coloranţii acizi. Introducerea grupei sulfonice în molecula coloranţilor bazici care conţin grupe alchilaminice se face greu, mai uşor la coloranţii care conţin la azot grupe benzilică.

In afara metodei de sulfonare directă a coloranţilor bazici, prepararea coloranţilor acizi se poate face şi pe cale indirectă:

- prin condensarea acizilor benzaldehid-o-sulfonic sau o- şi p-disulfonic cu amine terţiale sau

- grupa sulfonică se află în molecula aminei terţiare, care se condensează cu benzaldehida nesulfonată.

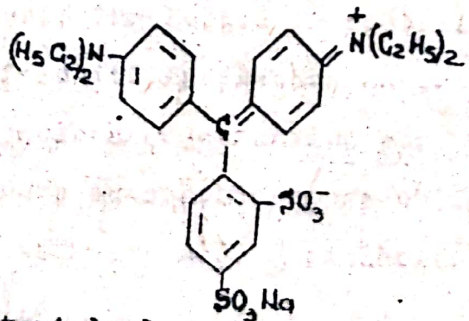
La sulfonarea directă a Verdelui Malachit grupa sulfonică ocupă poziţia para în nucleul nesubstituit, ceea ce nu prezintă nici un avantaj.

Prezenţa grupei sulfonice-SO_3H în poziţia orto faţă de carbonul central, ca şi a altor substituienţi, (OH, OCH_3, CH_3, Cl) frînează apariţia carbinolului în mediu alcalin şi prin aceasta decolorarea.

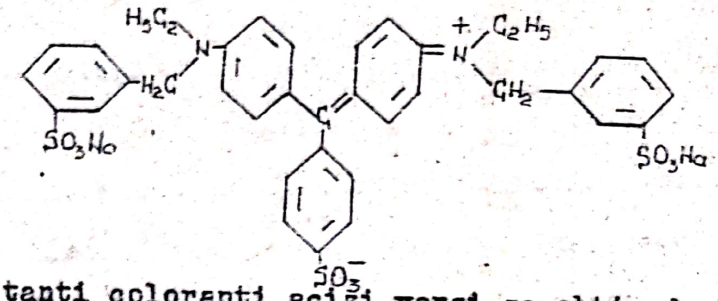
Grupele sulfonice formează săruri interne cu grupele bazice.

Albastru Patent VF

Se obţine prin condensarea acidului 2,4-benzaldehid-disulfonic cu dietilanilina, urmată de oxidarea leucoderivatului.

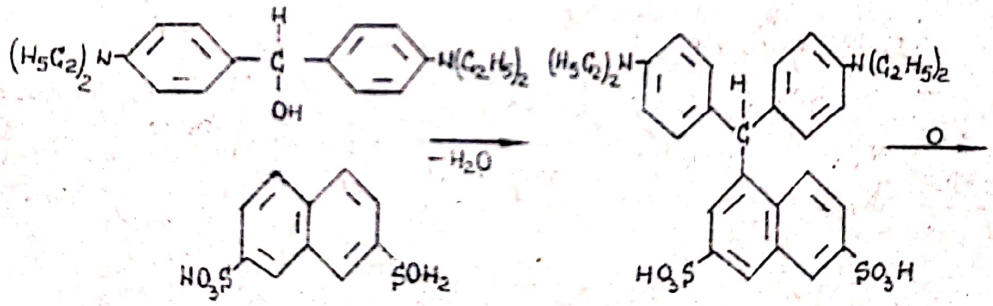


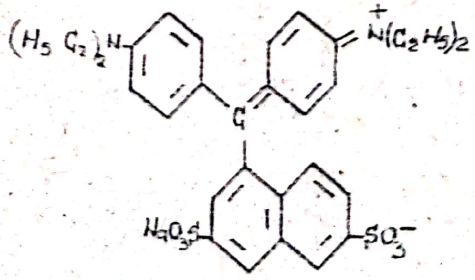
Verde rezistent la lumină SF cu nuanţă galbenă, se obţine prin condensarea benzaldehidei (1 mol) cu etil-benzil-anilină (2 moli), urmată de sulfonarea leucoderivatului şi oxidarea acidului trisulfonic:



Importanţi coloranţi acizi verzi se obţin dacă nucleul benzenic nesubstituit din grupa coloranţilor de tip verde Malachit este înlocuit cu nucleu naftalenic sau acizi naftolsulfonici.

Verdele de naftalină V se obţine prin condensarea tetraetildiamianobenzhidrolului cu acidul 2,7-naftalin disulfonic urmat de oxidarea leucoderivatului cu bicromat de sodiu în prezenţa acidului sulfuric.



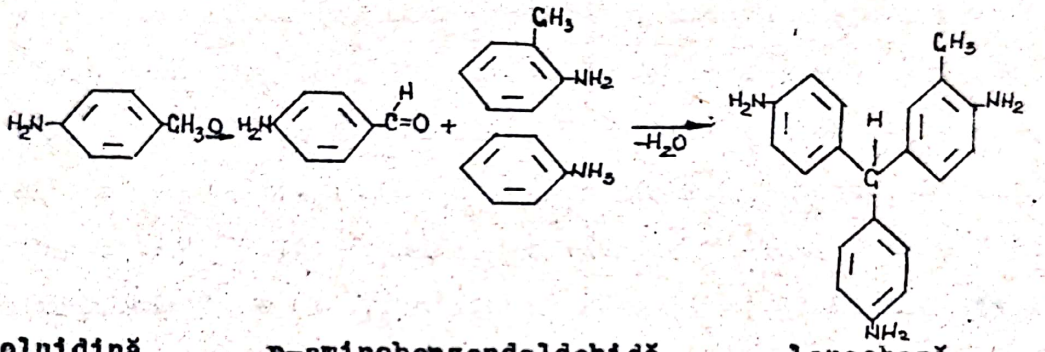


Verde de naftalină V

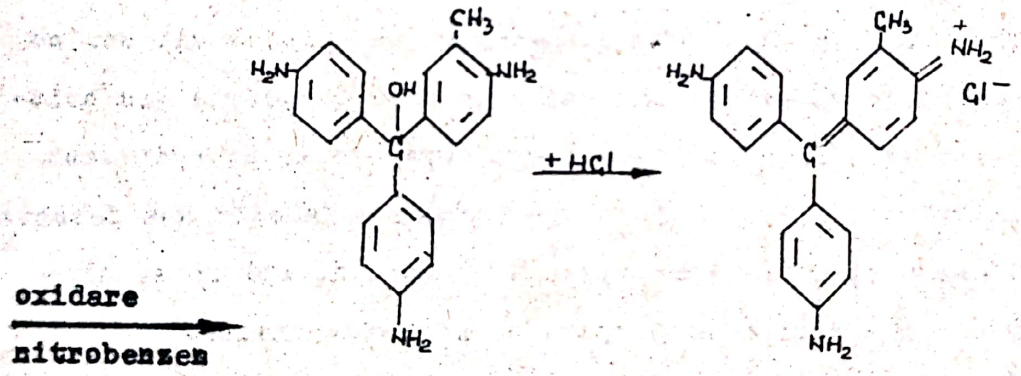
Se foloseşte la vopsirea lînii, mătăsii, pielii şi a lacurilor solubile în spirt.

2. <u>Coloranţi triamino-trifenilmetanici</u> (grupa Fucsinei)

Fucsina (Rozanilină), unul dintre cei mai vechi coloranţi (1869 Verguin) se obţine oxidînd un amestec de p-toluidină, o-toluidină şi anilină după schema:



p-toluidină p-aminobenzendaldehidă leucobază



oxidare
nitrobenzen

bază carbinolică Fucsină

Pentru obţinerea Fucsinei cristalizate(monometilată) se foloseşte un amestec de compoziţie:

p-toluidină 27%
o-toluidină 35%
anilină 38%

Pentru oxidare se foloseso oca 50% nitrobenzen reprezentînd echivalentul în anilină luată în lucru.

In aparatul emailat se introduce amestecul de mai sus se adaugă acid clorhidric în cantităţi cît să neutralizeze oca

2/3 din baze, temperatura urcă la 60°C. Se introduc 2-3% pilitură de fier sau echivalentul de $FeCl_3$ sau $ZnCl_2$. Se ridică temperatura la 140°C, cu răcitor descendent pentru eliminarea apei, apoi reacţia se declanşează continuînd sub reflux, răcind astfel ca temperatura să nu depăşească 170°C, la care se ajunge urcînd cu 2°/oră, total 24 ore.

Se răceşte sub refrigerent descendent distilînd apa şi o parte din componentele reziduale. Masa topită se trece în tăvi căptuşite cu var unde se răceşte, întărindu-se. Masa răcită se macină, se spală cu apă (500 l) acidulată cu HCl (12,5 kg), condiţii în care Fucsina rămîne insolubilă, separîndu-se de restul bazelor care trec în soluţie şi se filtrează. O metodă de purificare constă în solvirea Fucsinei brute cu acid clorhidric diluat, se filtrează, se precipită baza carbinolică prin neutralizare cu lapte de var. Baza carbinolică se dizolvă din nou cu acid clorhidric şi se cristalizează prin răcire lentă din soluţie concentrată. Prin recristalizări repetate se îndepărtează produşii galbeni şi violeţi care o însoţesc. Fucsina s-a folosit la vopsirea pieilor la fabricarea unor lacuri, colorarea hîrtiei şi ca intermediar la prepararea aril-fucsinelor.

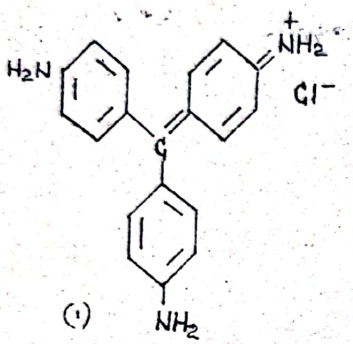
Coloranţii din grupa fuxinei au culoarea roşie, cu nuanţe între galben şi albastru.

Pentru obţinerea tonurilor dorite proporţiile între p-toluidină o-toluidină şi anilină luate în lucru diferă în funcţie de scopul urmărit.

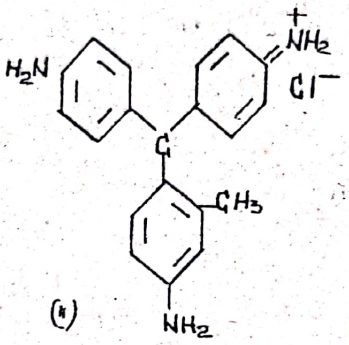
Menţinînd constantă cantitatea de p-toluidină care furnizează carbonul metanic şi variind proporţiile de o-toluidină şi anilină se obţin fucsine care diferă prin numărul grupelor metilice legate de nucleu.

Colorantul Parafucsina (Pararozanilina) (I) lipsit de gru-

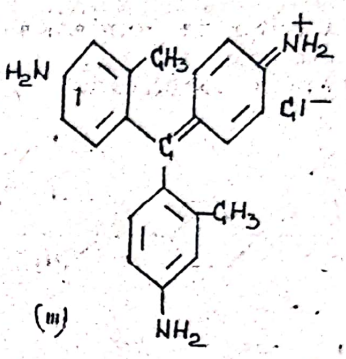
pe metilice este roşu-gălbui. Creşterea numărului de grupe $-CH_3$ legate de carbonul din nucleu duce la intensificarea nuanţelor albastre. Dintre coloranţii (I), (II), (III) şi (IV) colorantul (IV) are nuanţa cea mai albastră.



(I)



(II)



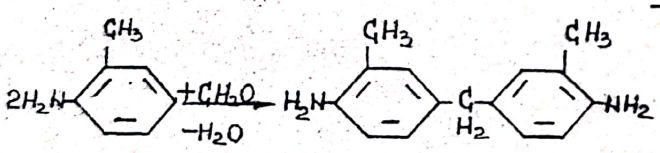
(III)

Parafucsină | **Fucsină** | **Dimetil-fucsină**

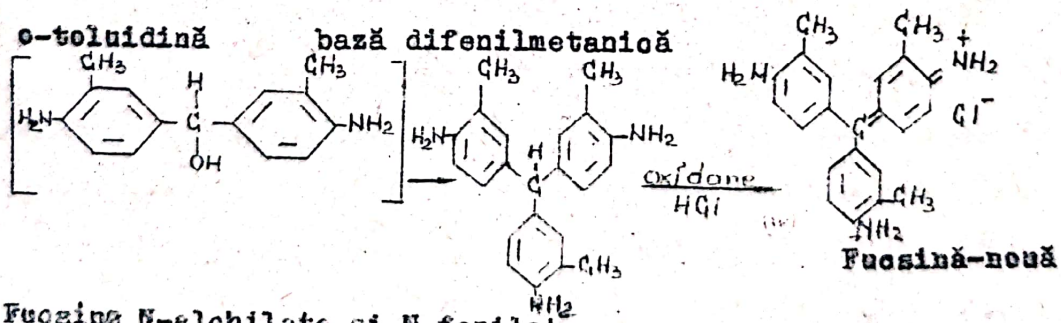
roşu-gălbui | **roşu-albăstrui** | **roşu-albastru**

Fucsina nouă (IV) cu nuanţa albastră cea mai pronunţată se obţine după schema:

+ o-toluidină+nitrobenzen+Fe



o-toluidină **bază difenilmetanică**



Fucsină-nouă

Fucsine N-alchilate şi N-fenilate

Fucsine N-alchilate

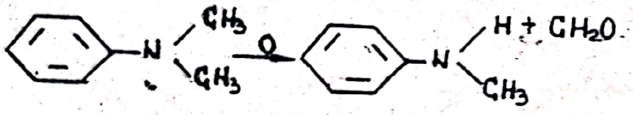
Dacă în molecula Parafucsinei (I) grupele metilice înlocuiesc treptat atomii de hidrogen din grupele aminice, nuanţa roşie virează treptat spre violet. Parafucsina hexametilată are

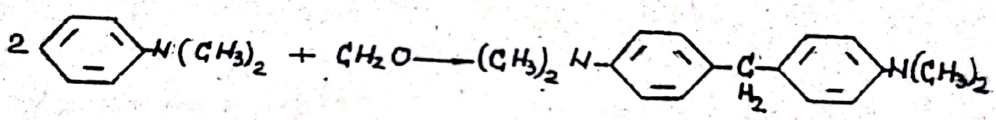
nuanţa violetă cea mai intensă.

Metil-violet (Parafucsina pentametilată)

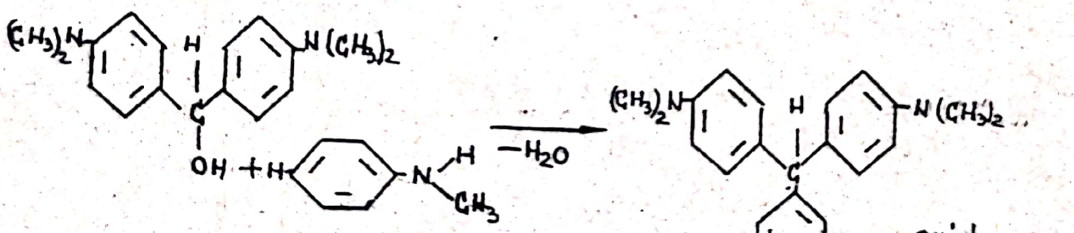
Se obţine prin oxidarea dimetilanilinei cu aer în prezenţa unui catalizator-sulfatul de cupru.

Prin oxidare o moleculă de dimetilanilină trece în monometilanilină şi grupă metilică. Grupa metilică se oxidează la aldehidă formică care se condenseză cu 2 molecule de dimetilanilină formînd baza metanică:



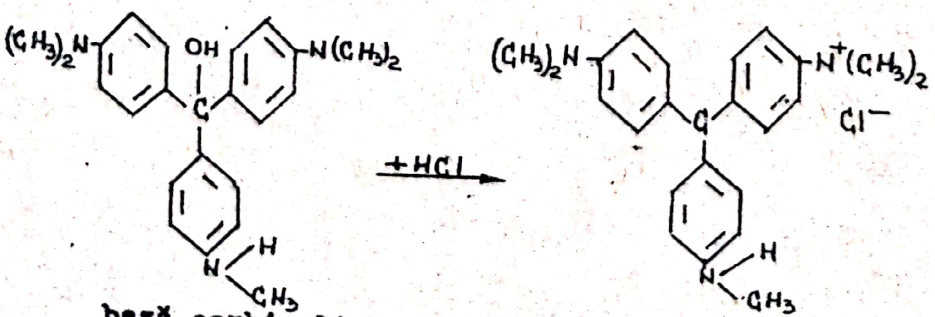


Baza metanică se oxidează la benzhidrol care se condensează cu monometilanilina, prezent fiind acidul clorhidric rezultă clorura colorantului Metil-violet.



benzhidrol

leucoderivat



bază carbinolică

Metil-violet

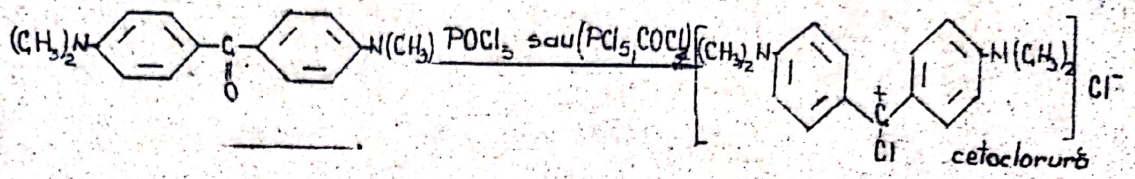
Fabricarea colorantului se face în vase mari cu agitatoare energice, încălzite cu abur. In aparat se introduce dimetilanilină, clorură de sodiu în cantităţi mari, apoi mici cantităţi de fenol, sau mai bine xilenol, sulfat de cupru şi apă. Se încălzeşte la 50-60°C, se introduce aer sub agitare cca 24 ore. Din clorură de sodiu rezultă acid clorhidric care cu sulfatul de cupru dă clorura cuprică. Clorura cuprică cu apa regenerează acid clorhidric şi oxigen.

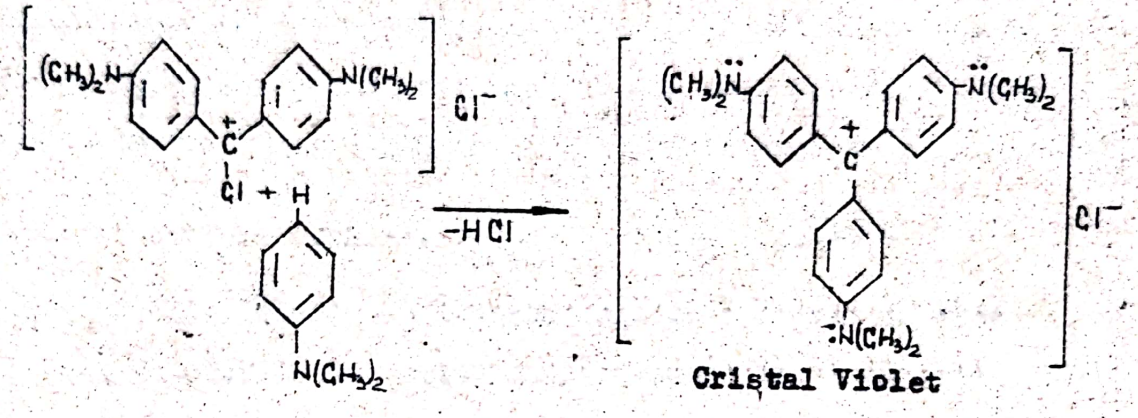
$$2\ CuCl_2 + H_2O \qquad Cu_2Cl_2 + 2\ HCl + O$$

Masa se tratează cu apă, excesul de dimetilanilină, parţial aflat sub formă de sare clorhidrică, se eliberează prin alcalinizare şi se distilă cu vapori. Se adaugă sulfura de sodiu. Sulfura de cupru şi baza carbinolică se filtrează eliberîndu-se de sare şi fenolat, care trec în soluţie. Reziduul se tratează cu acid sulfuric diluat, se dizolvă numai colorantul, se filtrează, în filtrat se adaugă sare, precipită Metil-Violetul sub formă de clorură, cristali cu reflexe verzi, metalice. Metil-Violetul are largi utilizări în vopsitorie, împrimerie, obţinerea cernelurilor, a benzilor pentru maşini de scris, a tuşierelor pentru ştampile, a creioanelor; în medicină este cunoscut sub denumirea de Genţiana Violet.

Cristal Violet (parafucsină hexametilată). Se obţine condensînd cetona Michler cu dimetilanilina, în prezenţa oxiclorurii de fosfor $POCl_3$ sau PCl_5. Intermediar se formează cetoclorura de culoare albastră, care reacţionează cu dimetilanilina.

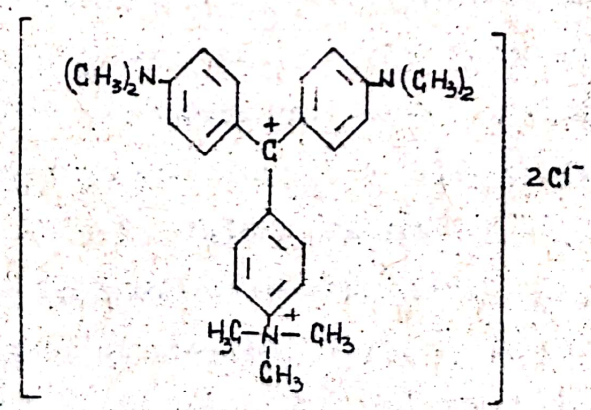
Cristal-Violetul are aceleaşi întrebuinţări ca şi Metil-Violetul. Introducînd a şaptea grupă metilică în molecula colorantului Cristal Violet se obţine colorantul Verde Metil. Metilarea se face economic prin agitare cu amestec de alcool metilic şi acid clorhidric (sau iodură de metil, sulfat de metil).





Cristal Violet

In molecula colorantului Verde-Metil gruparea $Cl-CH_3$ se fixează la unul din atomii de azot blocînd electronii p (cuaternizare) care nu pot contribui la formarea structurii chinonice. Conjugarea electronilor se face pe axa X întocmai ca la Verdele Malachit:

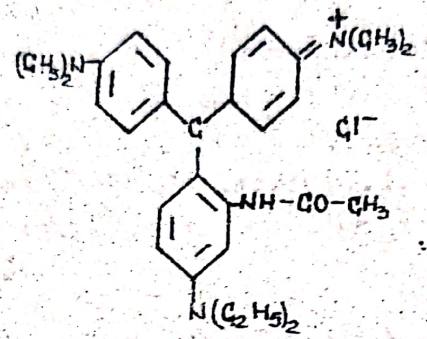


Verde-Metil

Dacă la un al doilea atom de azot se introduce cea de-a opta grupă metilică colorantul devine galben, deoarece încă o pereche de electroni p sînt împiedicați de a lua parte la formarea structurii chinonice.

Albastru Rodulin strălucitor R

Se obţine prin condensarea hidrolului Michler cu m-acetamino-dietilanilina în prezenţa acidului sulfuric şi oxidarea bazei cu PbO_2, acid acetic şi acid clorhidric:

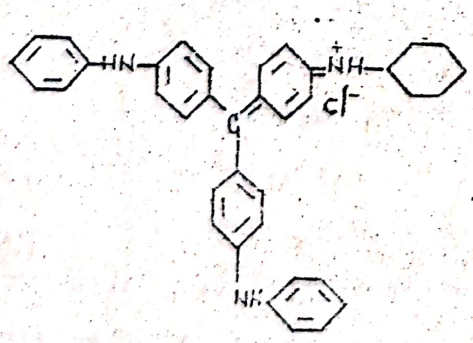


Prin acţiunea aminelor primare cu metil-vinil-cetonă ($CH_2=CH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$) se formează grupa N-butilcetona: $RNH_2+H_2C=HC-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 \longrightarrow R-NH-CH_2-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$

Această grupare introdusă în molecula coloranţilor bazici măreşte strălucirea, solubilitatea şi afinitatea faţă de fibră.

Fucsinele N-arilate

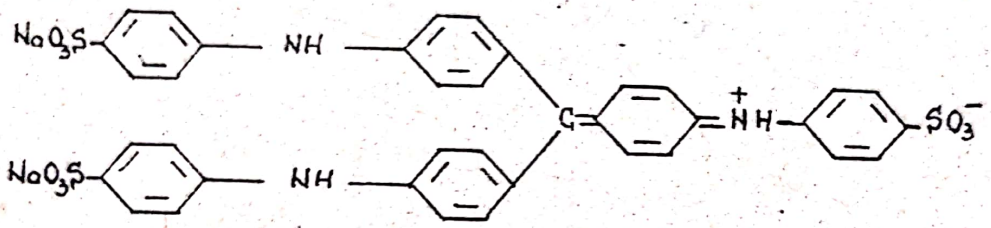
Albastrul de anilină



Se obţine prin topirea Parafucsinei cu anilina, la 180-182°C, în prezenţa acidului benzoic care favorizează reacţia. Se degajă amoniac, se face încercări de vopsire, se elimină excesul de anilină cu vapori de apă şi se fac spălări finale cu acid clorhidric. Se obţine un amestec de produşi di-şi tri-fenilaţi numit, Albastru solubil în spirt,

insolubil în apă acidulată cu acid clorhidric. Servește la colorarea lacurilor.

Albastru solubil trisulfonic unitar se obține prin condensarea acidului difenilamino-4-sulfonic cu acidul benzhidroldisulfonic:

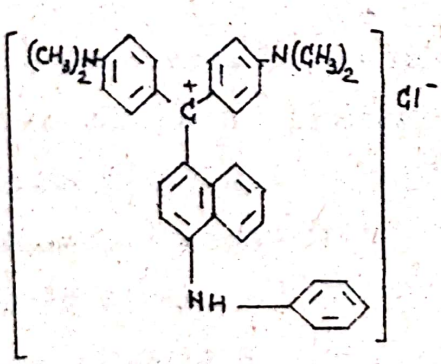


Albastru ușor solubil

Folosit la fabricarea cernelurilor.

Coloranții difenil-naftilmetanici se obțin prin condensarea cetonei Michler (sau analogul etilic) cu alchil sau aril-alfa-naftilamină. Se obțin coloranți albaștri, puri, puțin rezistenți la lumină, dar fabricați în cantități mari; utilizați la vopsirea hîrtiei, pielor, mătăsii și prepararea pigmenților Fanal.

Albastru Victoria B

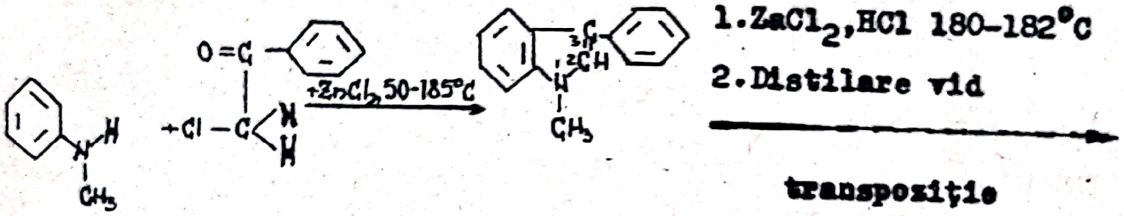


Cetona Michler se fluidizează cu toluen, se tratează cu pentaclorură de fosfor, obținîndu-se clorura cetonică care mai departe se condensează cu fenil-alfa-naftilamină. Albastrul Victoria B este cel mai important din serie. Albastrul Victoria R se obține cu etil-alfa-naftilamină. Albastrul Victoria BO se obține cu tetraetilcetonă și etilalfanaftil-amină.

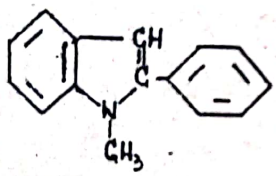
- Coloranţi difenilindolmetanici

Se caracterizează prin strălucire şi rezistenţă la lumină superioară coloranţilor precedenţi.

Albastru rezistent pentru lînă FBL se obţine după schema:

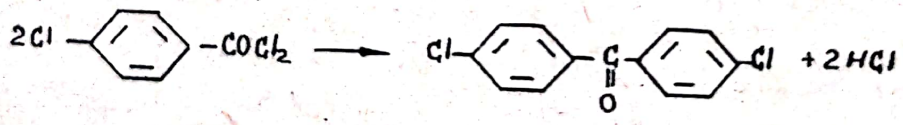


metilanilină | Cloracetofenonă | 1-metil-3-fenil-indol



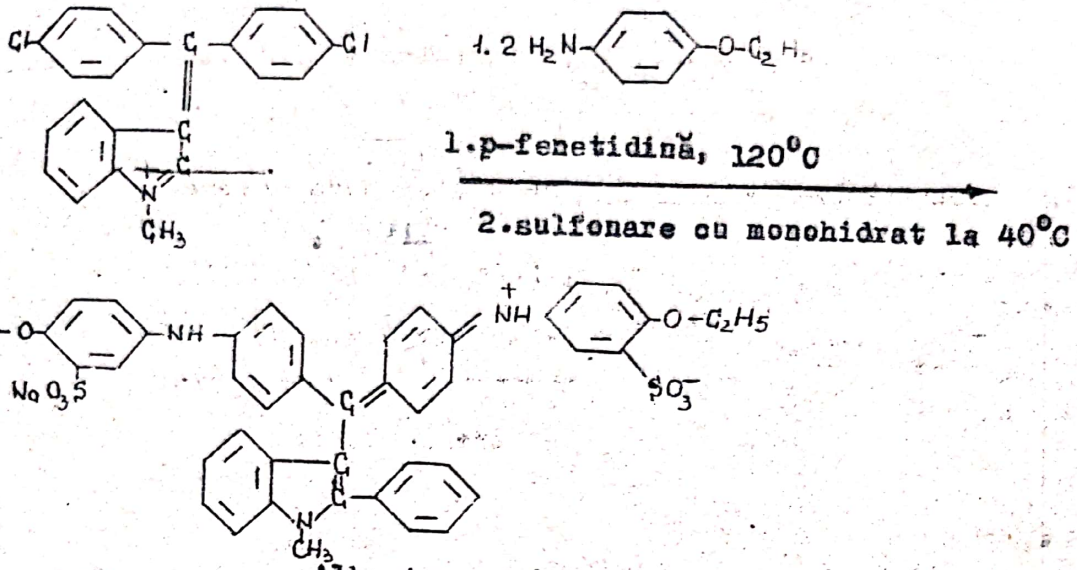
1-metil-2-fenilindol

Se prepară diclorbenzofenonă prin fosgenarea clorbenzenului:



P,P'-diclorbenzofenonă

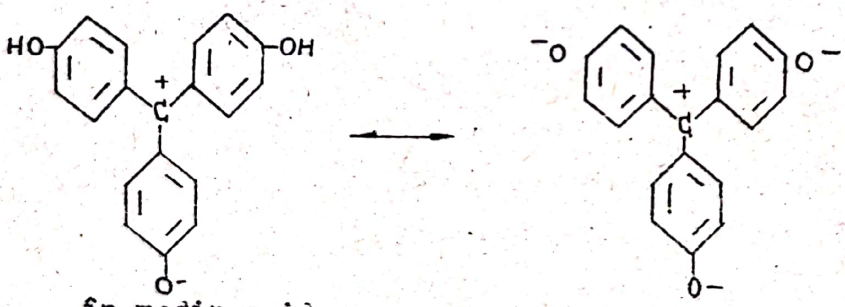
Condensarea metilfenil-indolului cu diclorbenzofenona în prezenţa oxiclorurii de fosfor, clorurii de zinc, în mediu de o-diclorbenzen la 103-108°C conduce la diclorura:



Albastru rezistent pentru lînă FBL

3. Coloranți hidroxitrifenilmetanici

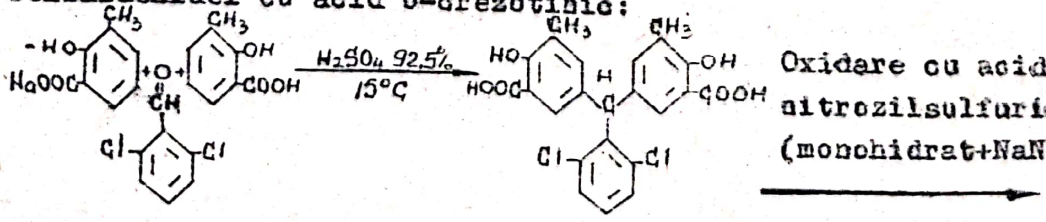
Aurina, derivatul trihidroxifenilmetanului, obținută la condensarea acidului oxalic cu fenolul, în prezența acidului sulfuric concentrat nu prezintă interes tinctorial, fiind toxic, ci numai ca indicator:

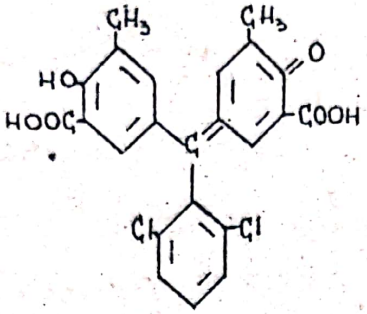


în mediu acid — în mediu alcalin

Dacă în poziția orto față de gruparea hidroxilică se află grupa carboxilică se obțin coloranți complexabili valoroși.

Eriocromazurol B se obține prin condensarea 2,6-diclorbenzaldehidei cu acid o-crezotinic:



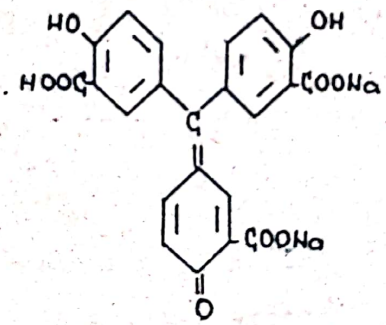


+ NaOH ——→ sare disociată

Eriocromazurol B

Vopseşte lîna şi fibrele celulozice în roşu închis. După cromare cu cromsalicilat de amoniu devine albastru viu, rezistent la prelucrări umede şi lumină. In reacţia de mai sus, înlocuind diclorbenzaldehida cu p-dietilaminobenzaldehida se obţine colorantul Eriocrom violet strălucitor R.

Cromviolet se obţine prin oxidarea cu acid nitrozilsulfuric a unui amestec de acid salicilic şi formaldehidă:



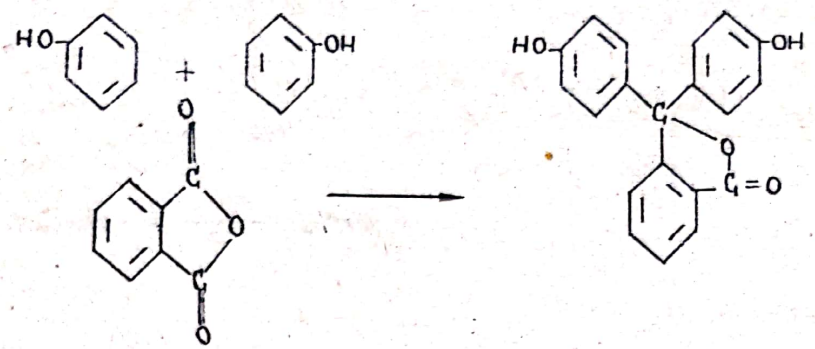
Cromviolet

Prin cromare pe lînă se obţine violet clăr cu rezistenţă bună.

Ftaleine

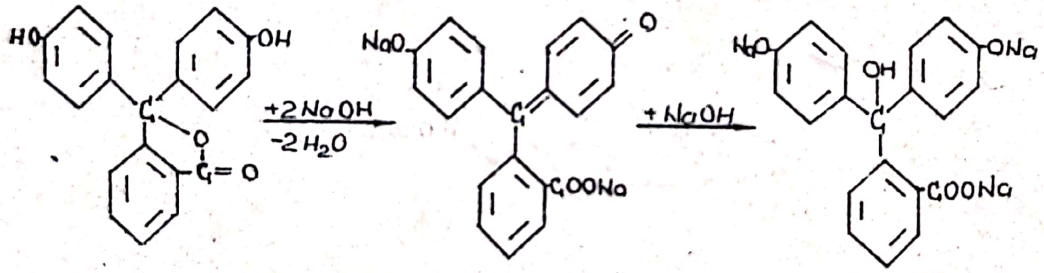
Ftaleinele sînt substanţe fără importanţă tinctorială, folosite însă ca indicatori.

Fenolftaleina se obţine prin condensarea aldehidei ftalice cu fenol, în prezenţa unui deshidratant ($ZnCl_2$ sau H_2SO_4), la temperatură de 120°C, timp de 8-9 ore.

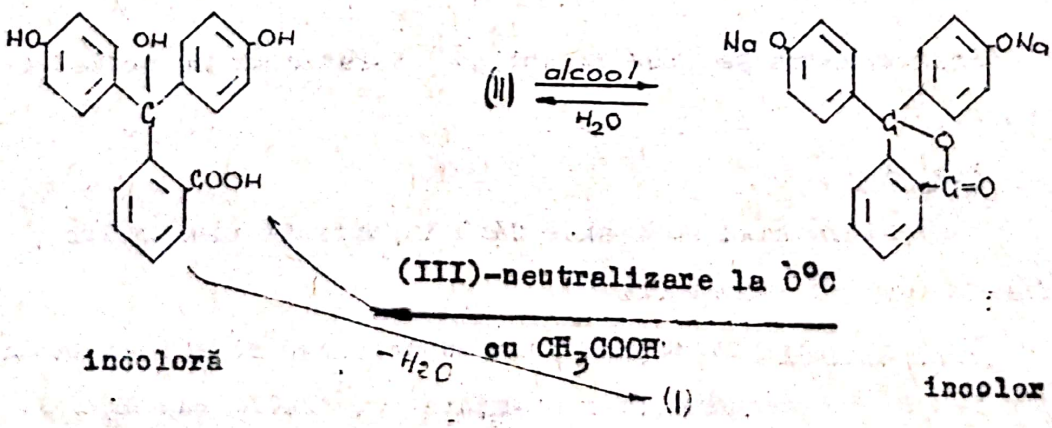


(1) Fenolftaleină (lactonă incoloră)

Fenolftaleina este insolubilă în apă, solubilă în alcool. In mediu puternic acid este incoloră avînd forma lactonică (1). In mediu alcalin apar sărurile monosodică, disodică şi trisodică. Ca şi lactona (1) sarea monosodică (carbinolică) şi trisodică sînt incolore deoarece nu pot fi reprezentate decît numai printr-o singură formulă:



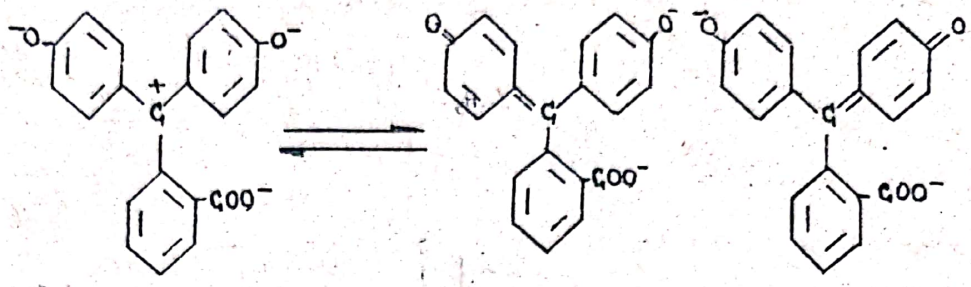
(1) lactonă incoloră (II) sare disodică roşie-forma chinoidică (III) sare trisodică carbinolică-incoloră



incoloră incolor

Sarea disodică (II), roşie, poate fi scrisă în trei forme

mezomere aflate în rezonanţă:

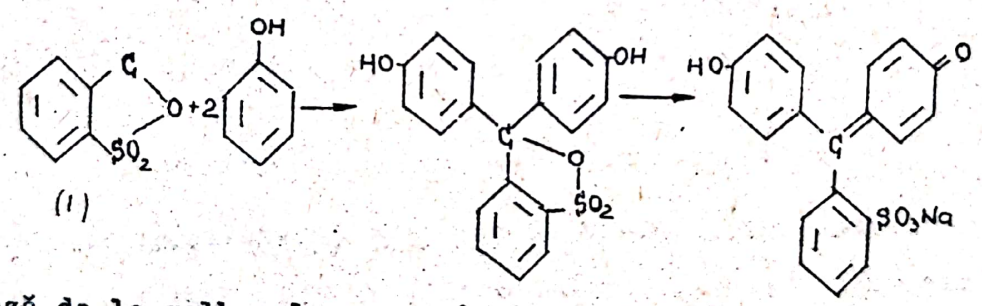


forma carbocationică — forme chinoidice

Fenolftaleina se foloseşte ca indicator, avînd intervalul de viraj la pH = 8,2-10. Fenolftaleina se foloseşte în medicină ca laxativ.

Introducerea substituienţilor în nucleele benzenice şi înlocuirea grupei carboxilice cu grupa sulfonică se obţin indicatori ai căror viraj acoperă un domeniu al pH-ului de la 0 la 9 unităţi.

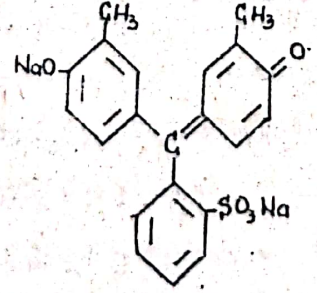
Roşu-Fenol se obţine prin condensarea anhidridei acidului ortosulfobenzoic (I) cu fenol:



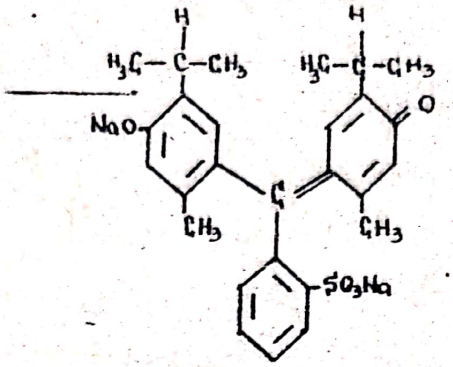
(I)

Virează de la galben la roşu, în intervalul de pH = 6,6-8,4.

Roşu-crezol, condensarea anhidridei dului ortosulfobenzoic cu o-crezol. Substanţa are viraj la două intervale: pH=1,9-3,1 (oranj-galben) şi pH = 7,2-8,8 (galben-roşu purpur):



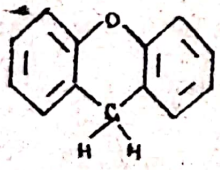
Albastru timol se obţine prin condensarea anhidridei (I) cu timol (1-metil-4-izopropil-3-hidroxibenzen):



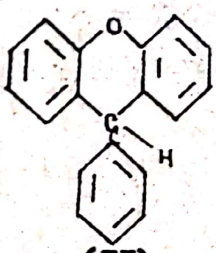
Virează între limitele de pH = 1,2-2,8 (roşu——galben); pH = 8,2-9,8 (galben——albastru)

VIII. COLORANTI XANTENICI

Coloranţii xantenici corespund la două formule de bază xantenul (I) şi 9-fenilxantenul (II).



(I)



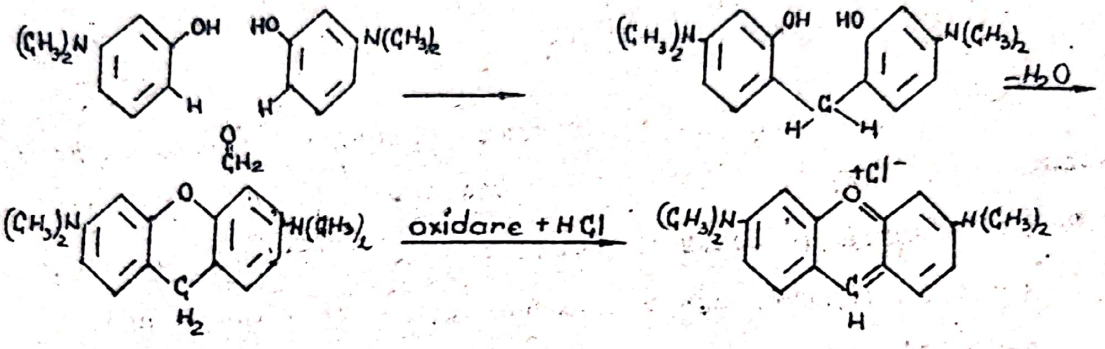
(II)

Xantenul (I) duce la derivaţi difenilmetanici, grupa Pironinei, iar fenilxantanul (II) la coloranţi xantenici trifenilmetanici: grupa Fluoresceinei şi grupa Rodaminei.

In clasa coloranţilor xantenici se întîlnesc nuanţe roz, roşu, violet şi albastru cu fluorescenţă puternică. Florescenţa unor coloranţi se păstrează la vopsirile pe lînă şi mătase naturală şi dispare la vopsirea bumbacului mordantat cu tanin. In cele mai multe cazuri rezistenţele vopsirilor sînt foarte slabe. Coloranţii xantenici se consideră derivaţi ciclizaţi ai coloranţilor di- şi trifenil-metanici o-,o'dihidroxilaţi.

a) Grupa Pironinei

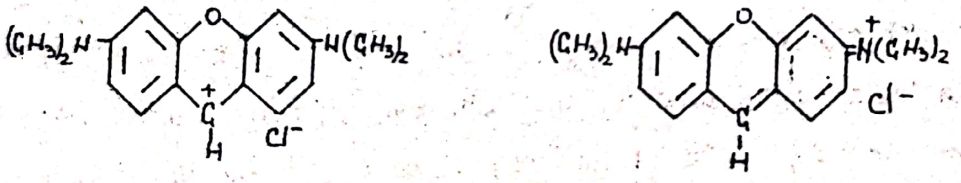
Pironina G este un colorant difenilmetanic, obţinîndu-se prin condensarea m-dimetilaminofenolului (2 moli) cu aldehidă formică (1 mol):



Tetrametildiaminoxanten leucobază

Pironina G(sare oxoniu) structură ortochinoidică

Pironina G considerată ca un hibrid de rezonanţă se poate reprezenta prin structurile:



Sare carbocationică

Sare cuaternară de amoniu

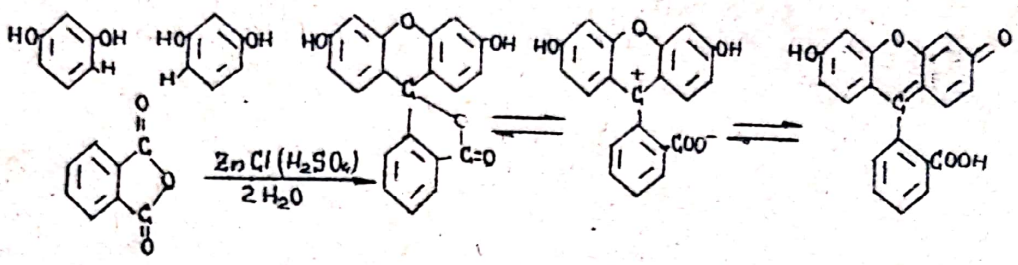
Pironina G vopseşte bumbacul mordantat cu tanin în roz, cu rezistenţă slabă la lumină. Are utilizări în microscopie.

Derivaţi trifenilxanteniçi (9-fenilxantenici) se obţin înlocuind aldehida formică cu benzaldehida.

b) Grupa fluoresceinei cuprinde coloranţi fenilxantenici hidroxilaţi.

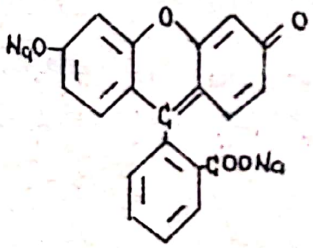
Fluorescenina se obţine prin condensarea anhidridei ftalice (1 mol) cu rezorcina (2 moli) în prezenţa clorurii de zinc ca deshidrant la temperatura de 200°C. Apa formată în reacţie

se evaporă, masa se întăreşte, după răcire se sfărîmă, se fierbe cu apă şi acid clorhidric, se filtrează şi se usucă.



forma lactonică incolor — forma chinoidică galbenă

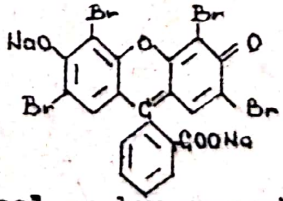
Sarea de sodiu a fluoresceinei (Uranina) se obţine în soluţii diluate; are o fluorescenţă extrem de puternică, galbenă prin transparenţă şi verde prin reflexie.



Uranina

Fluoresceina nu are utilizări în vopsitorie. Vopsirile pe mătase sînt interesante, dar lipsite de rezistenţă. Se foloseşte ca sare de sodiu la urmărirea apelor subterane. Fluoresceina se utilizează ca materie de plecare pentru obţinerea altor coloranţi

<u>Eosina</u> (tetrabrom-fluoresceina)

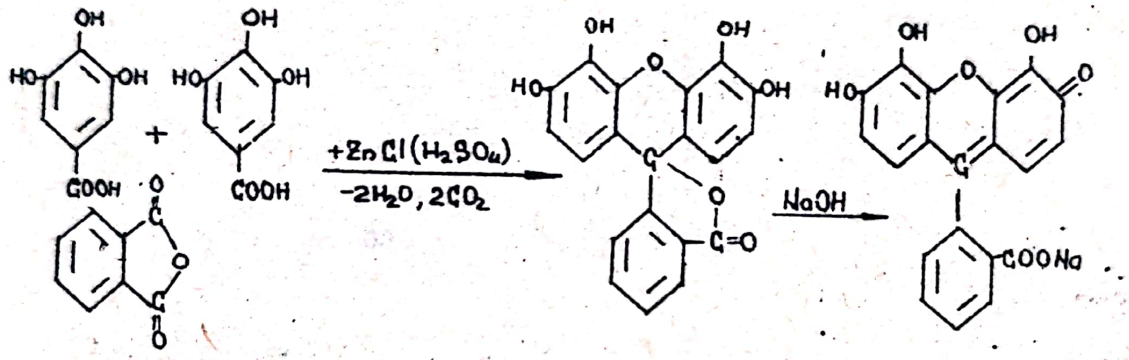


Fluoresceina solvită în alcool se bromurează cu brom în prezenţa cloratului de sodiu care oxidează acidul bromhidric rezultat eliberînd bromul care participă din nou în reacţie. Eosina se foloseşte la colorarea hîrtiei, prepararea cernelurilor, a lacurilor metalice (aluminice) folosite la prepararea

vopselelor, a creioanelor și în cosmetică.

Eritrosină (tetraiodfluoresceina), culoare roșie, violacee, puternic fluorescentă. Are utilizări ca și Eosina. Se utilizează și în industria alimentară și ca sensibilizator fotografic.

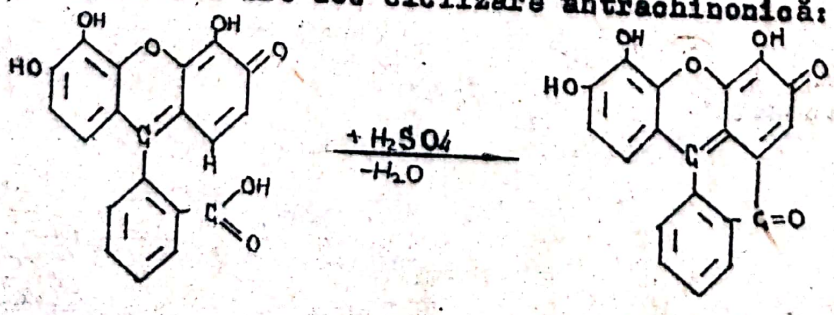
Galeina. Înlocuind rezorcina cu acid galic și condensare cu anhidrida ftalică se obține Galeina:



Galeina

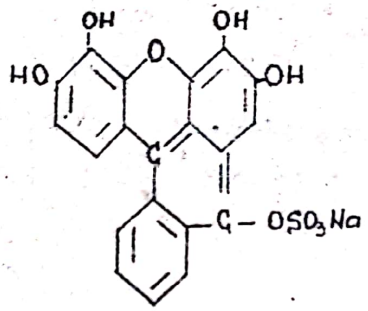
Anhidrida ftalică (1 mol) și acidul galic (2 moli) se încălzesc la 200°C (preferabil în prezența unui deshidratant) până ce topitura devine vîscoasă. Masa răcită se sfărîmă, se fierbe în apă și se spală până ce filtratul devine incolor. Reziduul se dizolvă adăugînd pentru 1 kg topitură o soluție formată din apă (20-30 l) și sodă (250 kg). Din soluție după filtrare precipită colorantul prin acidulare. Galeina este solubilă în apă la cald. Vopsește în culoarea verde rezistentă fibrele de lînă, mătase și bumbac mordantate cu crom.

Ceruleina. Prin acțiunea acidului sulfuric concentrat asupra galeinei are loc ciclizare antrachinonică:



Ceruleina

Galeina (1 p) şi acidul sulfuric concentrat (20 p) se încălzesc la 200°C. Final, o probă solvită în alcool nu trebuie să dea o coloraţie galbenă specifică, Galeinei. Prin diluare colorantul precipită, se filtrează şi se spală cu apă rece. Se purifică prin dizolvare la calc cu sodă, se filtrează. Colorantul precipită prin salefiere cu NaCl în soluţie fierbinte. Ceruleina este insolubilă. Prin tratare cu bisulfit de sodiu se obţine combinaţia bisulfitică Ceruleina S solubilă:

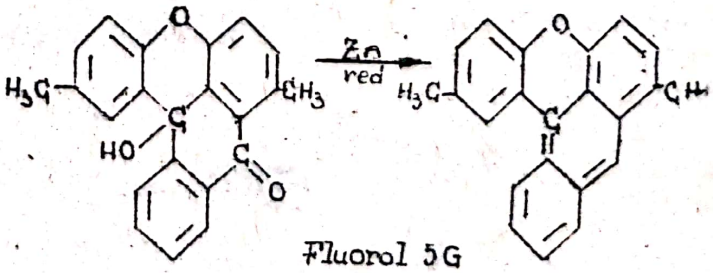


Ceruleina S solubilă

Vopseşte în verde oliv lîna mordantată cu crom. Ceruleina se comportă ca un colorant de cadă antrachinonic; prin reducere cu Zn în soluţie alcalină trece în leucoderivat solubil. Lacurile de bariu şi aluminiu sînt folosite în poligrafie.

Fluorol 5 G se obţine prin condensarea anhidridei ftalice (1 mol) cu p-crezol (2 moli) în acid sulfuric concentrat la 135°C şi ciclizare antrachinonică la 10-20°C cu oleum de 24%. Prin reducere cu Zn în mediu alcalin (amoniac sau NaOH) se obţin Fluorol 5 G care se purifică prin sublimare în vid la 250-280°C, presiune 1-2 atmosfere.

Anhidridă ftalică + p-crezol

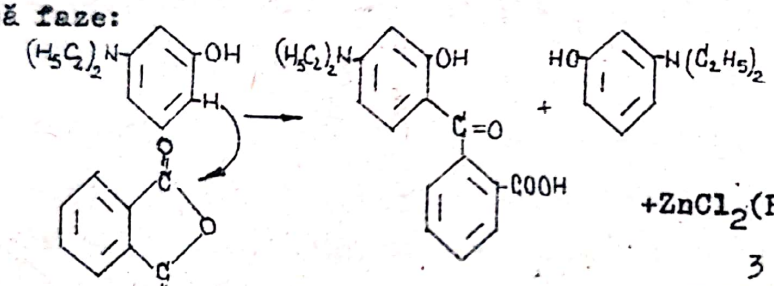


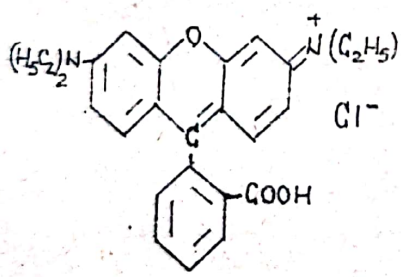
Fluorol 5G

Fluorol 5 G este un derivat de naftoxantină solubil în ulei, cu fluorescenţă foarte puternică; utilizat la colorarea fluorescentă a uleiurilor petroliere.

c) Grupa Rodaminei. Rodaminele se obţin asemănător cu fluoresceibele prin condensarea anhidridei ftalice cu aminele aromatice m-hidroxilate.

Rodamina B se obţine prin condensarea anhidridei ftalice (1 mol) cu m-dietilaminofenol (2 moli). Practic se lucrează cu un exces dublu de anhidridă ftalică deoarece colorantul format trece în sarea acidă a acidului ftalic. Condensarea are loc în două faze:





Rodamina B

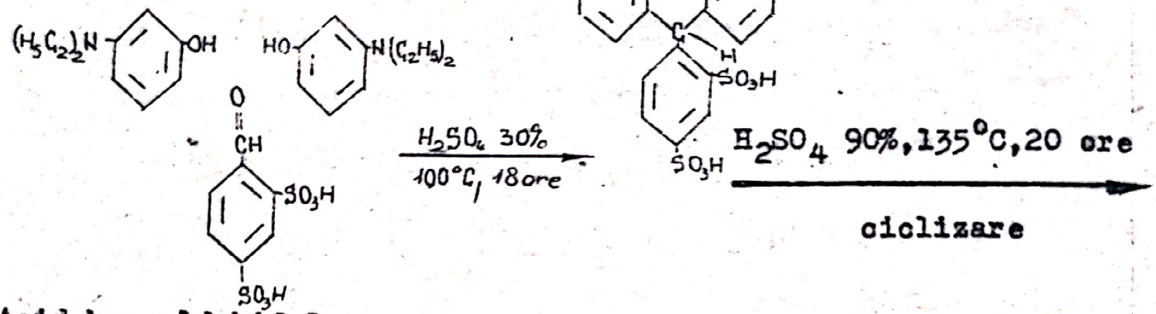
Rodamina B cu o mică cantitate de NaOH la rece se menţine în soluţie, cu o cantitate mai mare se precipită. Adăugînd soluţiei o cantitate mică de acid clorhidric colorantul precipită, cu o cantitate mai mare formează sare la ambele grupe dietilaminice şi se solubilizează din nou. Rodamina B vopseşte lîna şi mătasea din baie neutră în roşu cu nuanţe albastre puternic fluorescente, fără rezistenţă la lumină şi spălat. Se foloseşte la prepararea cernelurilor, colorarea hîrtiei. Pigmenţii fanal

au rezistenţe foarte bune la lumină.

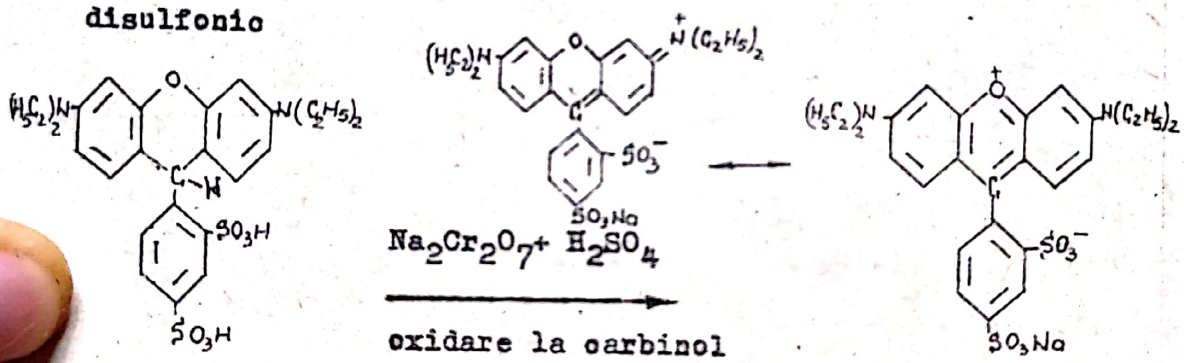
Rodamina 3 B se obţine din Rodamină B prin esterificarea grupei carboxilice cu alcool etilic, în prezenţa acidului clorhidric.

Sulforodamină B extra

Rodamine acide pentru lînă se obţin înlocuind anhidrida ftalică cu benzaldehidă sulfonată, care se condensează cu m-dietilaminofenol.



Acid benzaldehid-2,4-disulfonic

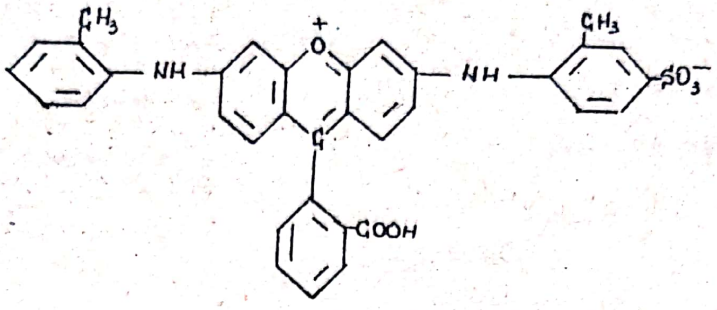


Sulforodamin B extra

Sulforodamin B extra, colorant acid, vopseşte lîna în roşu-viu cu rezistenţe slabe. Inlocuind alchilaminofenolii cu arilaminofenolii se obţin coloranţi roşii, violeţi şi albaştri a căror solubilitate este mică. Pentru a le mări solubilitatea coloranţii se sulfonează; grupa sulfonică intră în nucleul arilaminic.

Violet acid rezistent ARR se obţine prin condensarea anhidridei ftalice cu o-tolil-m-aminofenol în prezenţă de $ZnCl_2$,

urmat de sulfonare şi oxidare:



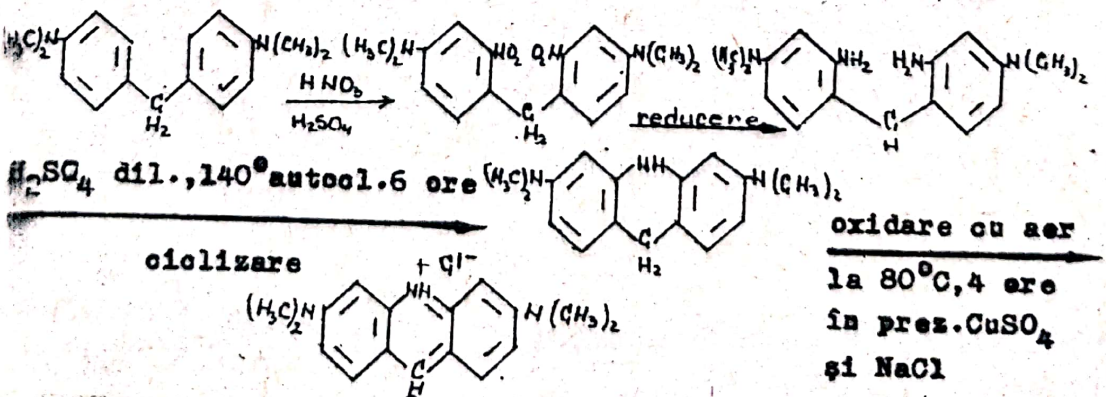
Vopseşte lîna în roşu-violet rezistent la spălat.

IX. COLORANŢI ACRIDINICI

Coloranţii acridinici sînt derivaţi de acrididină. In practică nu se pleacă de la acridină. Nucleul heterociclic acridinic rezultă în procesul sintezei, în care se pleacă de la derivaţii m-diaminelor aromatice, care se condenseză fie cu aldehida formică dînd coloranţi acridinici difenilmetanici, fie cu benzaldehida sau cu p-toluidina, care prin oxidare trece în p-aminobenzaldehidă, cînd se formează coloranţi acridinici trifenilmetanici au utilizări în medicină, iar unii la vopsirea pieilor în brun.

Coloranţi acridinici difenilmetanici

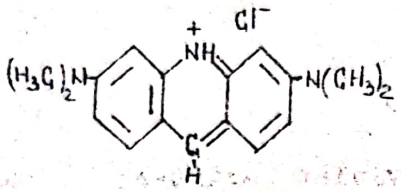
Oranj de acridină DH (Portocaliu Rodulin NO), este analog cu colorantul xantenic Pironina G. Oranj de acridină DH se prepară plecînd de la "baza metanică" care se nitrează şi apoi se reduce la m,m'-diaminotetrametil-diamino-difenilmetan.



Oranj de acridină DH

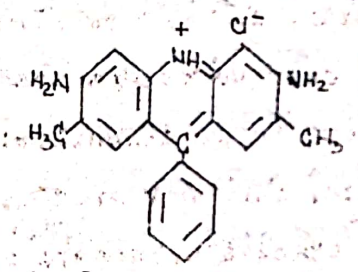
Se foloseşte la vopsirea mătasei în portocaliu, cu fluorescenţă verde, din baie de săpun, a pielii şi la imprimerie.

Galbenul de acridină se obţine prin condensarea m-toluilendiaminei cu formaldehida în prezenţa acidului clorhidric, în autoclavă emailată, la 150-200°C, urmată de oxidarea cu $FeCl_3$ şi precipitare cu $ZnCl_2$ ca sare dublă. Se foloseşte la vopsirea pielii.



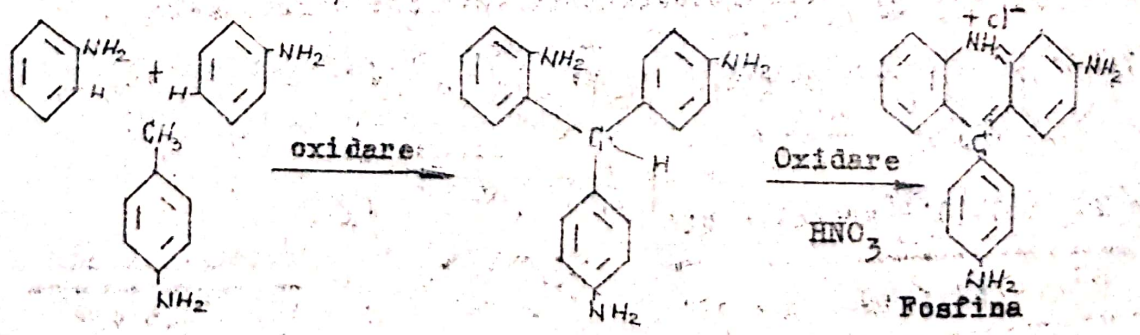
Coloranţi acridinici trifenilmetanici

Benzoflavina. Se obţine prin condensarea m-toluilendiaminei cu benzaldehida, ciclizare în prezenţa acidului sulfuric şi oxidare cu aer sau $FeCl_3$



Se foloseşte la vopsirea în galben a pielii şi în imprimerie.

Fosfina (Crisanilina) se prepară prin reacţii asemănătoare cu cele ale Fucsinei, alături de care se găseşte ca produs secundar. p-Toluidina se condensează cu două molecule de anilină, cu o moleculă de anilină în orto şi cu a doua în para.



Fosfina

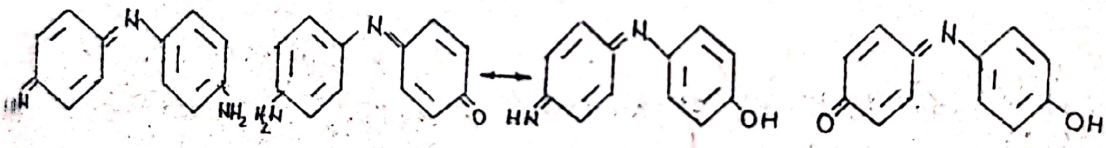
Este folosită la vopsirea pielii

X. COLORANTI CHINONIMINICI

Inlocuind unul sau ambii atomi de oxigen din molecula p-benzochinonei (I) se obţin doi derivaţi: chinonimina (II) şi chinondiimina (III):

(I) galben (II) slab galben (III) incolor

Inlocuind atomul de hidrogen din grupa chininoniminei sau a chinondiiminei cu resturi de anilină sau fenoli (sau cu derivaţi substituiţi de anilină sau fenoli) se obţin: indamină (IV), indoanilină (V) şi indofenol (VI) substanţe puternic colorate în albastru-roşcat şi albastru-verde foarte intens:



IV indamină albastră, (V) indoanilină-violetă (VI) indofenol-albastru

Chininoniminele sînt substanţe puţin stabile, cu acizii hidrolizează formînd chinone şi paradiamine sau p-aminofenoli.

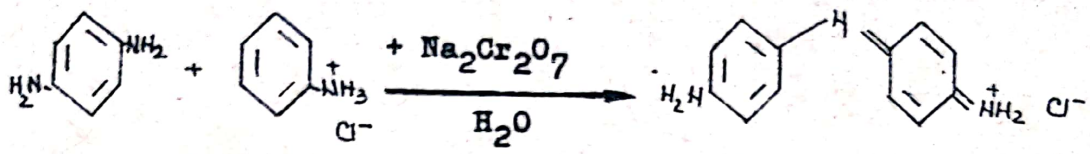
Prin reducere indaminele, inodanilinele şi indofenolii trec în derivaţi difenilaminici secundari incolori (leucoderivaţi) care prin oxidare regenerează produsul iniţial.

Indaminele, indoanilinele şi indofenolii se obţin prin două metode:

1. Oxidarea unui amestec echimolecular de p-diamină cu

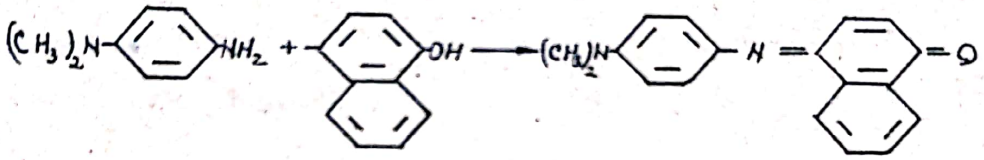
grupă aminică primară şi o amină aromatică sau fenol cu poziţia para liberă:

Albastru fenilen se obţine oxidînd cu bicromat de potasiu în soluţie apoasă un amestec de p-fenilendiamină (1 mol) şi clorhidrat de anilină (1 mol):



Albastru fenilen

Albastru indofenil se obţine oxidînd un amestec de dimetil-p-fenilendiamină şi α-naftol:



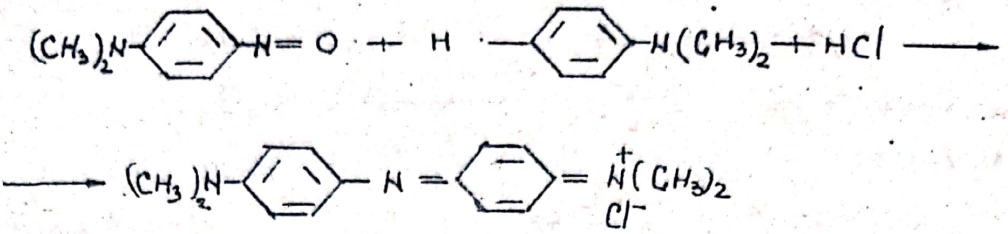
Albastru indofenil

α-Naftolul (15,5 kg) se dizolvă într-o soluţie formată din apă (250 l) şi NaOH (6 kg). Se adaugă dimetil-p-fenilendiamină (13,6 kg) solvită în apă (250 l) şi se oxidează sub 5°C cu hipoclorit de sodiu care să conţină clor activ (15 kg).

Cînd aureola unei picături nu se colorează cu hipoclorit reacţia este terminată. Albastru naftol insolubil în apă precipită. In soluţie alcalină formează leucoderivat cu afinitate pentru bumbac, care prin oxidare reface colorantul insolubil.

2. Prin condensarea unui derivat p-nitrozoic al unei amine sau fenol cu o amină sau fenol care au poziţia para sau orto liberă.

Verdele Bindschedler se obţine prin condensarea p-nitrozodimetilanilinei cu dimetilanilina:

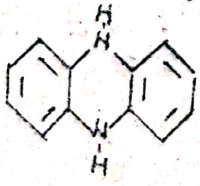


Coloranţii chinoniminici nu prezintă interes tinctorial, dar se dovedesc intermediari valoroşi pentru obţinerea coloranţilor azinici, oxazinici, tiazinici şi de sulf.

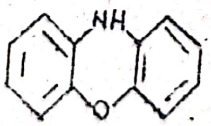
Compuşii choniniminici au găsit aplicaţii importante în fotografia în culori, bazate pe următorul principiu:

Halogenura de argint activată de către razele de lumină se comportă ca oxidant faţă de p-diamină. Dacă este prezent şi un fenol prin oxidare rezultă argint metalic şi un colorant indaminic. Indepărtînd argintul rămîne coloramtul. Procesul este mai complicat. In general, emulsia fotografică este formată din trei straturi suprapuse, fiecare fiind sensibil la trei culori fundamentale: roşu, verde şi albastru, conţinînd şi substanţe de cuplare convenabilă.

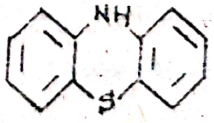
Derivaţii indaminelor şi indofenolilor în care două nuclee aromatice din poziţiile o-,o'- faţă de grupa -NH-centrală, se unesc prin intermediul unui singur atom de azot, oxigen sau sulf, formează compuşii heterociclici derivaţi de dihidrofenazină, fenoxazină şi fenotiazină:



dihidrofenazină



fenoxazină

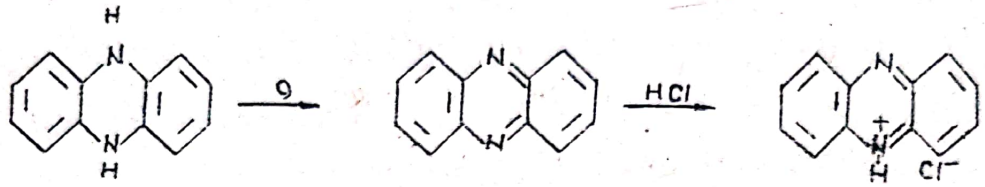


fenotiazină

Acestor heterocicli le corespund trei grupe de coloranţi: azinici, oxazinici şi tiazinici.

XI. COLORANTI AZINICI

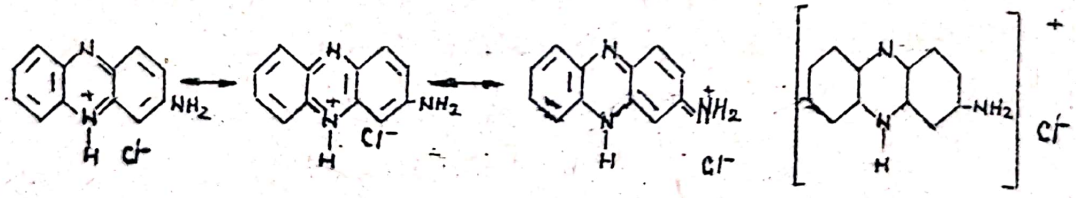
Coloranţii azinici sînt derivaţii dihidrofenazinei. Dihidrofenazina incoloră, prin oxidare în mediu acid trece în fenazină galbenă şi mai departe în sare, clorura de fenazoniu:



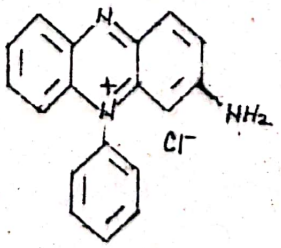
dihidrofenazina incolor — fenazina galbenă — clorura de fenazoniu

Introducînd grupe auxocrome $-NH_2$, NHR, -OH în poziţia para faţă de atomul de azot central se obţin coloranţi galbeni, roşii, albaştri sau negri.

Compusul cel mai simplu, clorura de aminofenazoniu, ca şi ceilalţi coloranţi azinici se pot reprezenta prin formule chinoidice cu precizarea atomului pe care se localizează sarcina pozitivă, sau prin formula în care colorantul se consideră cation:



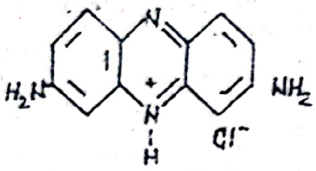
Atomul de hidrogen legat de atomul de azot heterociclic poate fi înlocuit cu un radical fenilic, rezultînd săruri de N-fenilfenazoniu:



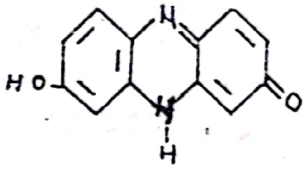
Clorură de N-fenilfenazoniu

Clasificarea coloranţilor azinici se face ţinînd seama de natura auxocromilor $-NH_2$ sau $-OH$, care se găsesc fie în clorura de aminofenazoniu sau în clorura de N-fenilfenazoniu.

Derivaţii clorurii de aminofenazoniu

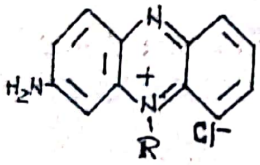


Eurodină

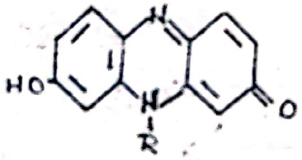


Eurodol

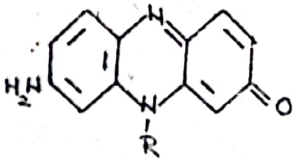
Derivaţii clorurii de N-fenilfenazoniu (R = radical fenil)



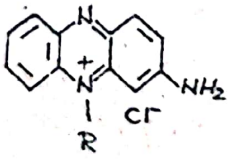
Safranină



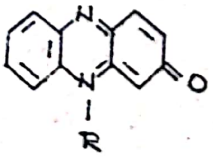
Safranol



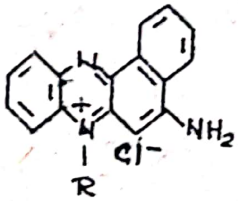
Safraninonă



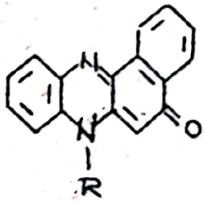
Aposafranină



Aposafranonă

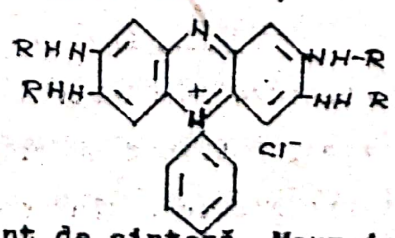


Rozindulină



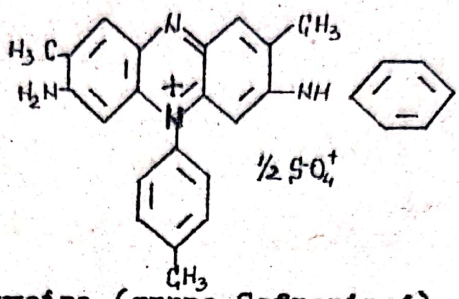
Rozindonă

Grupa indulinelor şi nigrosinelor reprezintă amestecuri de derivaţi polifenilaminici ai clorurii de fenilfenazoniu:



Primul colorant de sinteză, Maureina lui W.Perkin (1856) este un colorant obţinut prin oxidarea la rece, cu bicromat de

potasiu şi acid sulfuric diluat a toluidinei brute (nu conţine anilină). Din masa de reacţie s-a izolat Mauveina cristalină cu schelet safraninic:



Mauveina (grupa Safraninei)

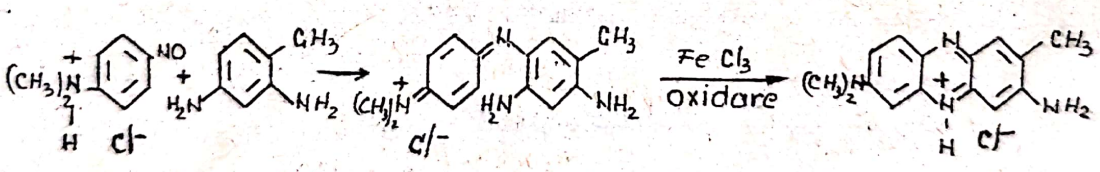
Mulţi coloranţi azinici, cu deosebire din grupa Eurodinei şi Eurodolului au pierdut importanţa practică. Importanţa industrială au unii coloranţi din grupa Sefraninei.

Exemple de coloranţi azinici şi modul de obţinere

a) Grupa Eurodinei

Roşu neutral

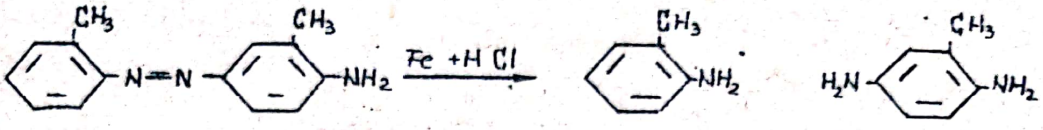
Se obţine prin condensarea clorhidratului de p-nitrozodimetilanilină cu m-toluilendiiamină şi oxidarea indaminei formate:



indamină Roşu neutral

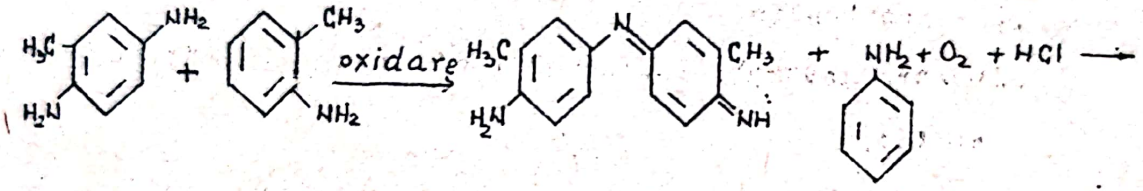
b) Grupa Safraninei

Safranina T se obţine oxidînd cu bicromat de sodiu, în prezenţa carbonatului de calciu, un amestec de p-toluilendiamină, o-toluidină şi anilină. Obţinerea amestecului echimolecular de o-toluidină şi p-toluilendiamină (2,3-diaminotoluen) se face prin reducerea colorantului monozoic o-toluilidin-azo o-toluidină cu Fe şi HCl:

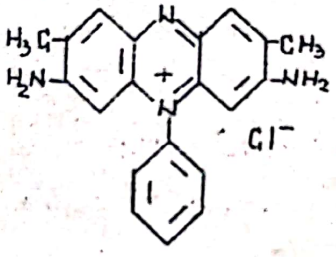


o-toluidin-azo-o-toluidină o-toluidină p-toluilendiamină

Formarea Safraninei are loc după schema:



indamină verde



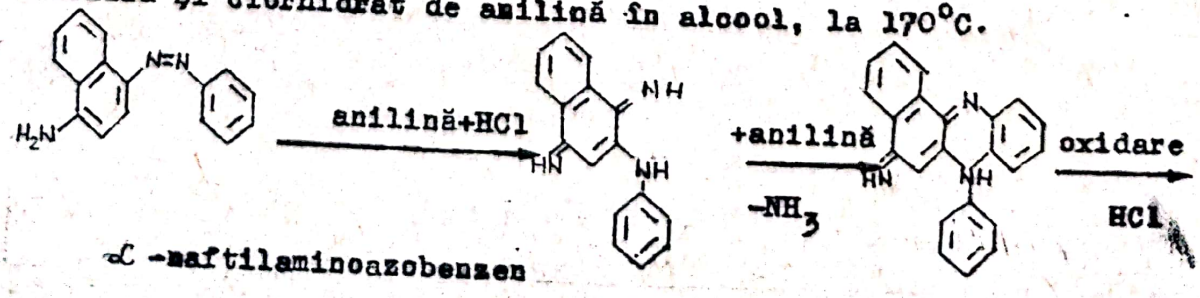
Safranină T

Safranina T vopseşte bumbacul mordantat cu tanin şi mătasea în roşu-albăstrui clar. Astăzi are importanţă la colorarea hîrtiei.

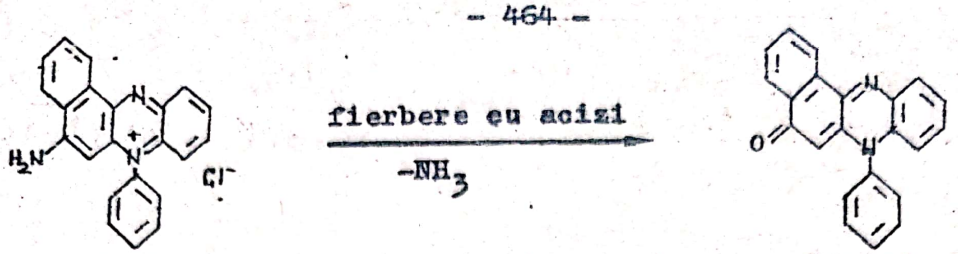
c) <u>Grupa aposafraninelor</u> (derivaţi monoaminici de fenil-nafto-fenazoniu).

<u>Rozindulina</u> (cu grupe aminice în nucleul naftalinic)

Se obţine din α -naftilaminoazobenzen prin încălzire cu anilină şi clorhidrat de anilină în alcool, la 170°C.



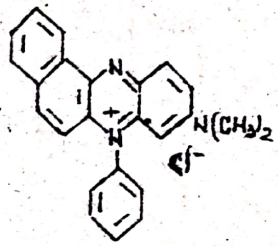
α -naftilaminoazobenzen



Rozindulină — Rozindonă

Sarea roşie a Rozindulinei se dizolvă în acid sulfuric dînd coloraţie verde. Rozindona vopseşte lîna şi mătasea în roşu portocaliu.

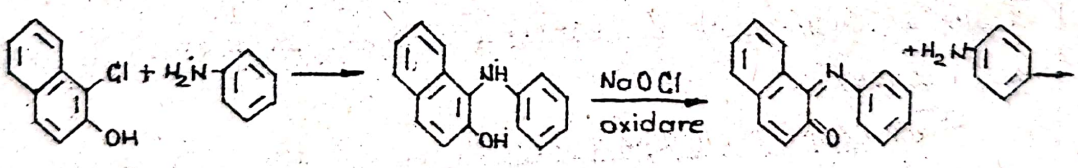
Albastru neutral (izorozindulină, cu grupa aminică în nucleul benzenic)



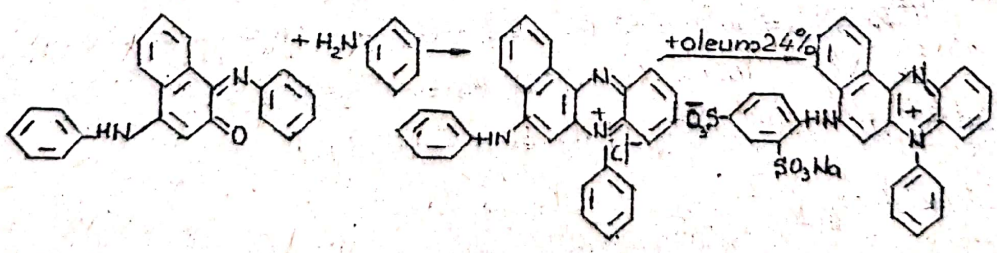
Se prepară prin acţiunea clorhidratului de paranitrozodimetilanilină asupra fenil-β-naftilaminei. Este un colorant albastru pentru bumbac.

Coloranţi azinici acizi

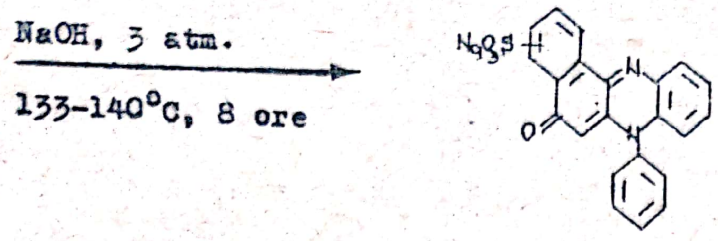
Rozindulina 2G se obţine după schema:



1-clor-2-naftol



Fenilnaftofenazină (Azocarmin bază) — Azocarmin BX

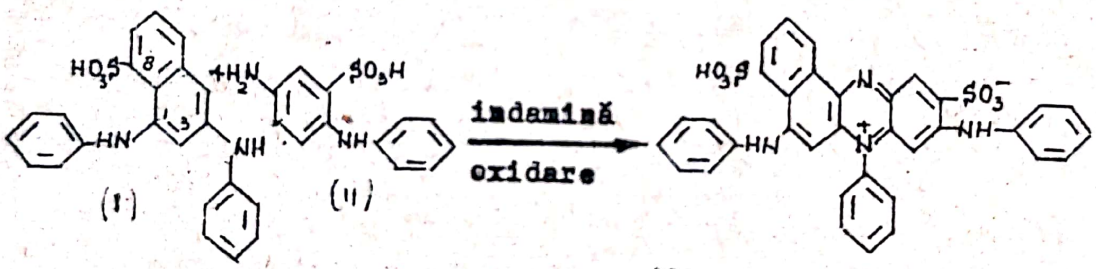


Rozindulină 2G

Rozindulina 2G cu nuanță roșu-gălbui are bună rezistență la frecare.

Albastru rezistent pentru lînă BL

Se obține prin condensarea acidului 1,3-difenilaminonaftalin-8-sulfonic (I) (obținut din acidul 1-amino-naftalin-3,8-disulfonic prin încălzire cu anilina) cu acidul 4-aminodifenilamino-2-sulfonic (II) în prezența unui oxidant (aerul).



Albastru rezistent pentru lînă

Procesul are loc într-un aparat emailat în care se introduce apă, sodă calcinată (3 moli) și încet, sub agitare, acidul 4 -aminodifenil amino-2-sulfonic (1,02 moli) și acidul 1,3-difenilaminonaftalin-8-sulfonic (1 mol). Se introduce alcool butilic și soluția complexului cuproamonical $(Cu(NH_3)_4)SO_4$ (0,4 moli). Se încălzește la 40-50°C cca 10 ore introducînd aer în masa de reacție, trecînd în prealabil prin soluție de sodă caustică pentru a reține urmele de CO_2. In timpul procesului alcoolul butilic distilă parțial și se recuperează.

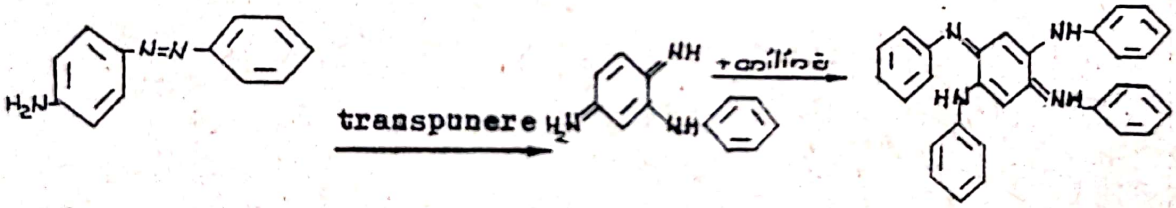
Culoarea masei de reacţie, la început brună, devine albastră, apoi violet-închis. Se adaugă soluţie concentrată de sare, se agită şi se răceşte la 20°C. Colorantul precipitat se filtrează, se spală cu soluţie diluată de sare, se usucă la 80°C. Alcoolul butilic obţinut se filtrează şi se recuperează.

d. Grupa indulinelor şi nigrosinelor

Indulinele

Indulinele sînt coloranţi albaştri, violeţi, cenuşii şi negri, care se formează la topirea aminoazobenzenului cu amine şi clorhidraţii aceloraşi amine. Se obţin amestecuri de derivaţi de N-fenil-fenosafranină şi N-fenilaposafranină, di-, tri- şi tetrafenilaţi, alături de alţi produşi puţin cunoscuţi.

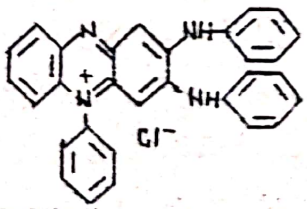
Mecanismul formării indulinelor (studiat de G.Fischer şi Hepp) cuprinde mai multe faze:



aminoazobenzen

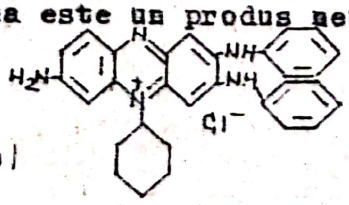
dianilino-chinon-dianilul(Azofenina)

Oxidare, HCl

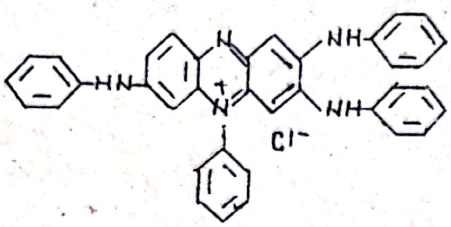


indulină

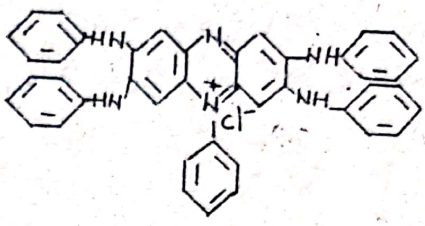
La formarea indulinei participă şi p-fenilendiamina care rezultă în reacţie. Indulina este un produs neunitar în care s-au identificat:



Indulina B difenilată (I)



Indulina 3B trifenilată



Indulina 6B tetrafenilată

Topirea indulinică are loc într-un aparat emailat prevăzut cu răcitor de reflux și agitator. Amestecul de aminoazobenzen, anilină și clorhidrat de anilină se încălzește cîteva ore la 115°C pentru deshidratare, apoi sub reflux încălzirea continuă la 150-200°C timp de 11-18 ore. La 150°C se obține indulină cu nuanță roșie, cu randament bun. La 180-200°C se obține indulina cu nuanță verzuie, mult apreciată, cu randament mai mic. Excesul de anilină se îndepărtează adăugînd soluție de sare, se alcalinizează masa de reacție cu NaOH, se agită 1 oră la 100°C și final se introduc vapori. Indulina reziduală, insolubilă, se spală cu apă de sărurile minerale, se filtrează și se usucă la 65-75°C, se obține indulina bază.

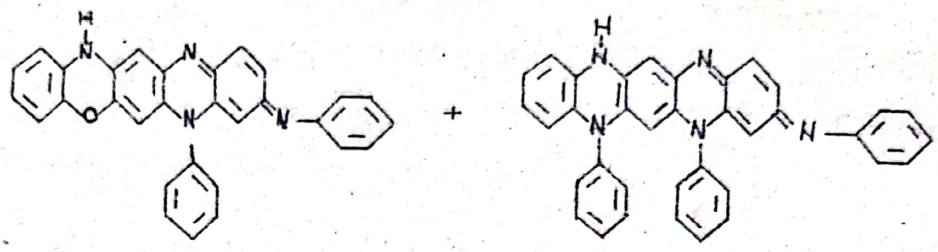
Indulina bază, insolubilă în apă, este solubilă în alcool și acizi grași, folosită la prepararea cernelurilor de tipar, a lacurilor negre, colorarea cerurilor etc.

Prin sulfonare cu monohidrat se obține indulina solubilă folosită în industria textilă, a pielăriei.

- Nigrosinele

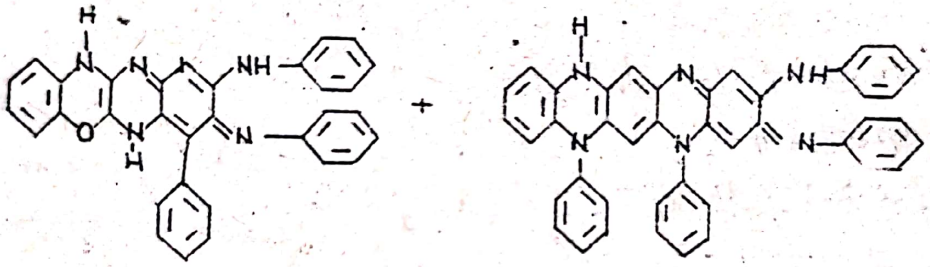
Sînt amestecuri neunitare de tipul indulinelor, care au suferit o condensare mai avansată. Din topitura nigrosinei s-au separat două amestecuri de coloranți:

a) negru-roşcat format din coloranţii (I) şi (II):



I II

b) negru albastru format la fel, dar din coloranţii(III) şi(IV):



III IV

Formarea nigrosinei are loc la încălzirea unui amestec de clorhidrat de anilină (1 mol), anilină (5 moli), acid clorhidric (0,3 moli) şi strujitură de fontă (0,5 moli). Pînă la temperatura de 175°C are loc deshidratarea materiilor prime şi corodarea strujiturii de fontă. La temperatura de 175°C se introduce nitrobenzenul (2,2 moli) la intervale regulate, timp de 10 ore, temperatura menţinîndu-se între 175-180°C, se degajă amoniac şi apă formîndu-se nigrosina. După introducerea nitrobenzenului se adaugă încă anilină (0,5 moli) agitîndu-se cîteva ore la 175-180°C.

Dacă o probă acidulată cu acid clorhidric nu miroase a nitrobenzen masa de reacţie este trecută cîteva ore peste apă care conţine acid clorhidric (3,5 moli) încălzită la 60°C. Nigrozina depusă se filtrează pe filtru nuce, se spală de anilină

cu apă caldă, se usucă şi se macină, obţinîndu-se nigrosina bază, nigrosină solubilă în spirt, insolubilă în apă.

Nigrosina solubilă în grăsimi se obţine prin fierberea nigrosinei solubile în spirt cu NaOH (soluţie 40%); se foloseşte la prepararea cremelor de ghete, a benzilor pentru maşinile de scris.

Nigrosina solubilă în apă se obţine prin sulfonarea nigrosinei solubilă în spirt (1 kg) cu acid sulfuric de 96-98% (2 kg) la temperatura de 125-130°C. Cînd o probă, spălată cu apă rece şi soluţie de NaOH pînă la reacţie slab alcalină (indicator fenolftaleină), nu lasă reziduu la filtrare, sulfonarea este terminată. Masa sulfonată se neutralizează cu NaOH. Se formează sulfonatul de sodiu solubil, se evaporă, se usucă şi se macină. Este folosită la vopsirea pielii.

e. Negrul de anilină

Anilina, sub acţiunea unor agenţi de oxidare (cromaţi sau cloraţi alcalini), în prezenţa unor catalizatori (combinaţii cuprice, ferocianură de potasiu sau vandat de amoniu) dă naştere la o serie de pigmenţi a căror culoare şi stabilitate depinde de gradul oxidării.

Negrul de anilină se poate obţine direct pe fibra de bumbac sau mătase, dar mai ales pe ţesături sau fire, pentru a evita degradarea. Dintre variantele aplicării o reţetă mai simplă pentru baia de impregnare constă în următoarele:

Pentru 100 litri flotă:

- anilină 7,5 kg
- acid clorhidric 7,5 kg
- clorat de sodiu 2,5 kg
- sulfat de cupru 1,5 kg

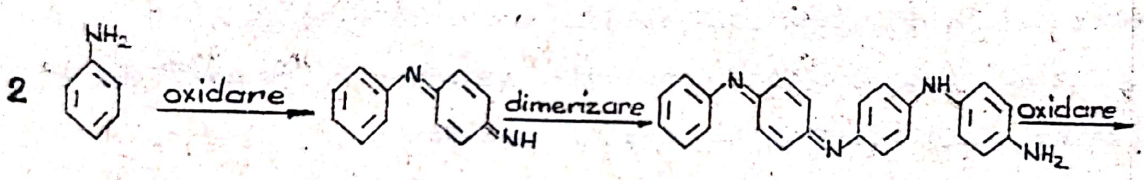
Materialul impregnat cu această soluţie se usucă moderat,

se depozitează în camere de oxidare bine venilate, în atmosferă umedă, la temperatură de 35-40°C. Materialul capătă culoare verde, care se transformă în negru de anilină propriu-zis prin tratare la 50-60°C, cu o soluţie apoasă care conţine:

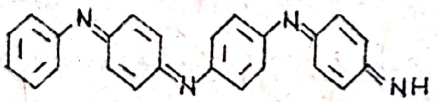
- bicromat de sodiu sau potasiu 4,7%
- anilină 0,5%
- acid sulfuric (d = 1,84) 1,5%

urmat de spălare energică şi săpunire, rezultînd un negru profund, cu reflexe albăstrui.

Willstätter şi Green au arătat că în procesul oxidării au loc următoarele faze ale formării negrului de anilină:

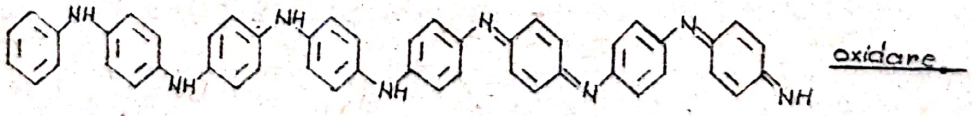


(I) indamină galbenă (II) indamină albastră

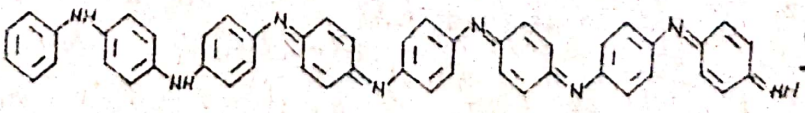


dimerizare

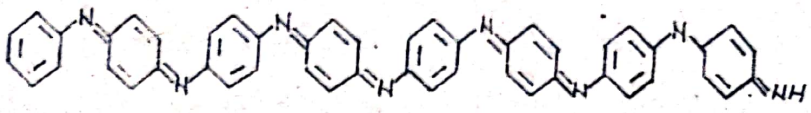
III. indamină roşie



Emeraldină albastră



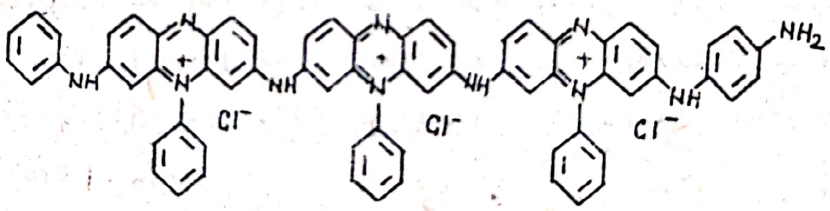
Nigranilină albastru închis



Pernigranilină, colorant negru verzui, nestabil

Ca toate indeminele Emeraldina, Nigranilina și Pernigranilina sînt compuși reversibili între ei, trecînd din unul în altul prin oxidare sau reducere, reducerea completă a Emeraldinei duce la leuco-derivat. Fiind substanțe bazice cu acizii dau săruri verzui.

Fiind foarte reactivă Pernigranilina, în prezența agenților de oxidare poate fixa pînă la trei molecule de anilină, ceea ce se întîmplă la retratarea oxidantă a materialelor colorate verzui, rezultînd final Negru de anilină, cu structură azinică, neinversibil cu acizi:



In metodele de obținere a negrului de anilină, pe lîngă agenții de oxidare și catalizatori se utilizează și alți auxiliari: acid lactic care menține aciditatea mediului, clorură de amoniu ce menține umiditatea fibrei, tragant (împiedică volatilizarea anilinei ș.a.),

Obținut în afara fibrei, Negrul de anilină constituie un valoros pigment negru, profund, rezistent față de lumină, alcalii, acizi și solvenți organici, folosit la colorarea maselor plastice, pregătirea hîrtiei de copiat, a benzilor pentru mașinile de scris.

f) Coloranți pentru blănuri

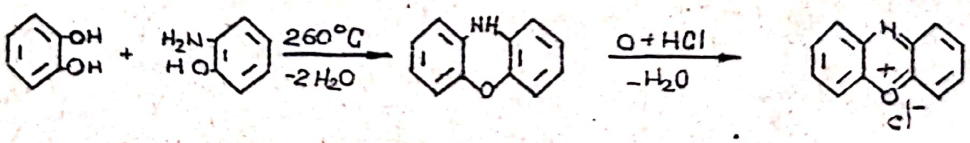
In afară de anilină se supun oxidării și alți produși intermediari convenabili din seria diaminelor, aminofenolilor sau polifenolilor. Prin oxidarea cu apă oxigenată se folosesc la vopsirea blănurilor în nuanțe negre, brune și gri.

Asemenea produși se află în comerț sub numele de Ursoli, Furamine, Furanol etc. Prin mordantarea prealabilă a blănurilor cu săruri de fier, cupru, crom, se mărește gama nuanțelor. Intermediarii folosiți în acest scop sînt: fenilendiamina (negru), m-fenilendiamina (brun-bej), o-fenilendiamina (gri), o- și p-aminofenoli (brun), diaminoanisoli (gri), rezorcina (gri), acidul pirogalic (gri-bej), acidul picraminic (brun-roșcat).

La oxidare se formează intermediari chinoniminici toxici. Oxidarea trebuie să fie completă, urmată de bună spălare, altfel blănurile insuficient vopsite provoacă dermatite și eczeme.

XII. COLORANTI OXAZINICI

Coloranții oxazinici sînt derivații clorurii de fenoxazoniu rezultată prin condensarea pirocatechinei cu o-aminofenol și oxidare în prezența acidului clorhidric:

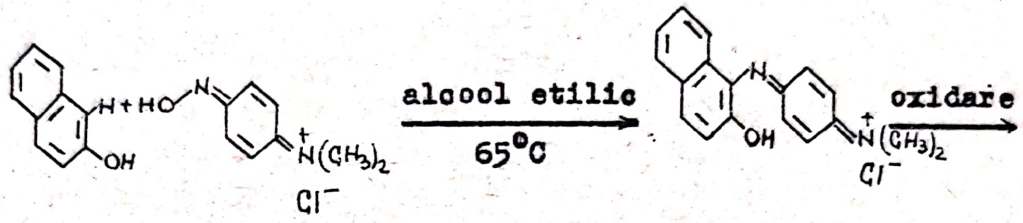


clorura de fenoxazoniu

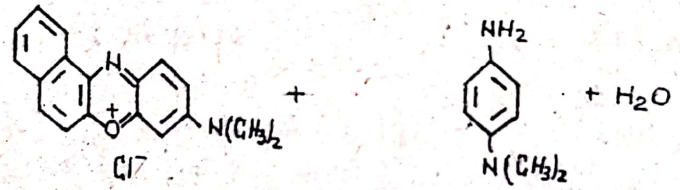
In clasa coloranților oxazinici se întîlnesc coloranți bazici, cromatabili și substantivi. Coloranții oxazinici bazici se reduc cu hidrosulfit în mediu alcalin la leucoderivați care regenerează colorantul prin reoxidare, proprietate folosită la imprimarea cu rongare colorată pe fond de coloranți azoici.

Cloraţii distrug coloranţii oxazinici prin oxidare, principiul utilizat la imprimarea cu ronjare în alb.

Albastru Meldola (1879) se obţine prin încălzirea β-naftolului cu exces de clorhidrat de p-nitrozodimetilanilină. Excesul de p-nitrozodimetilanilină acţionează ca agent de oxidare, transformînd indofenolul intermediar în oxazină, p-Aminodimetilanilina, produs secundar, se recuperează.



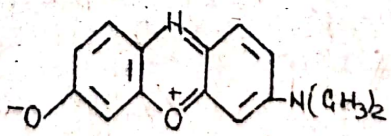
β-naftol indofenol



Albastru Meldola

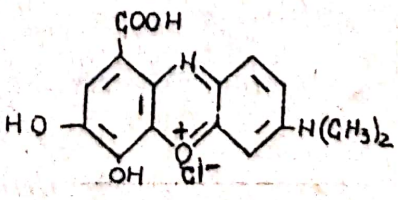
Suflînd aer în amestecul de reacţie se obţine un randament mai bun. Se foloseşte la imprimarea stambei şi vopsirea pielii. Rezistenţă mediocră la lumină şi alcalii.

Albastru de rezorcină



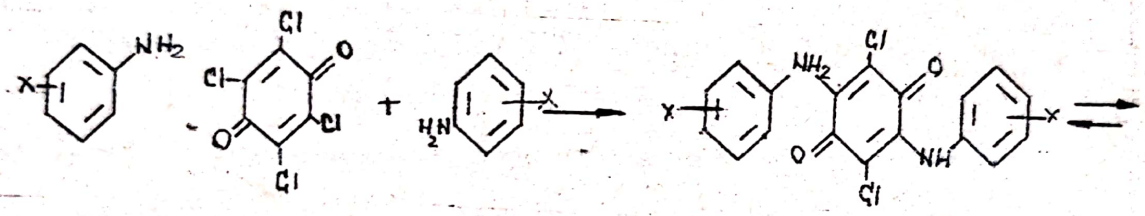
Se poate obţine direct pe ţesătura de bumbac supunînd vaporizării o pastă formată din rezorcină, p-nitrozodimetilanilină, acid formic şi tanin.

Galocianina

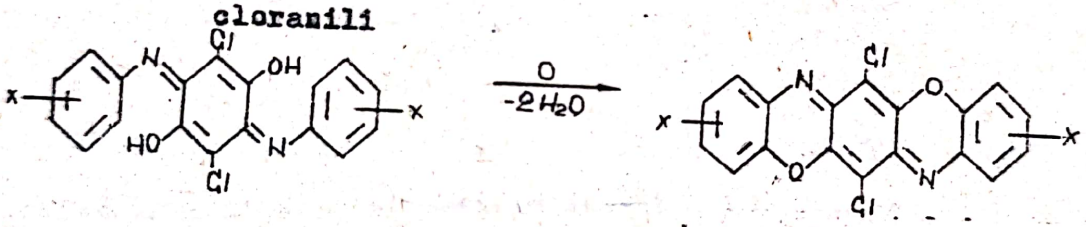


Se obţine la fierberea acidului galic solvit în alcool metilic,cu exces de clorhidrat de ş-nitrozodimentilanilină. Randament 95%. Alcoolul etilic nu dă rezultate. Galocianina vopseşte în violet bumbacul mordantat cu crom.

Coloranţi dioxazinici se obţin prin condensarea cloranilului (tetraclorchinona) cu aminele urmat de oxidare şi ciclizare rezultînd dioxazine. S-a observat că ortoaminofenolii care nu conţin grupe nitrice în moleculă de obicei nu formează oxazine. Ciclizarea este uşurată de prezenţa diverşilor agenţi:acid sulfuric,clorură de aluminiu sau sulfoclorură.Schematic formarea oxazinelor se prezintă astfel.



cloranili



baza colorantului

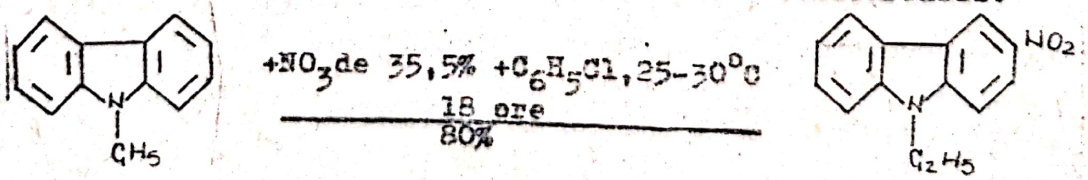
X = alt substituient,de ex. grupă aminică fenilată

Baza colorantului insolubilă,prin sulfonare trece în colorant solubil în apă.

Coloranţii oxazinici substantivi(1928) se obţin condensînd amine policiclice potrivite cu cloranil,urmat de sulfonare. Se obţin coloranţi albaştri,cu rezistenţe deosebit de mare,la lumină 7.

Albastru Rirus supra FFRL

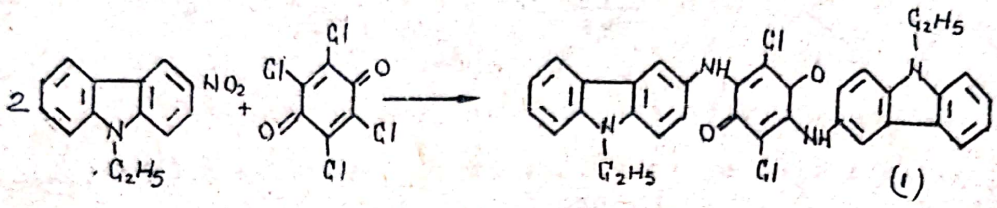
Se obţine plecînd de la N-etilcarbazol care se nitrează în clorbenzen ca solvent obţinîndu-se 3-nitro-N-etilcarbazol.



N. etilcarbazol

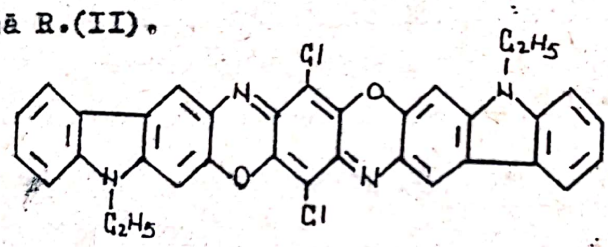
3-nitro-N-etil-carbazol

3-Nitro-N-etilcarbazolul se reduce cu Na_2S în alcool la 85°C, 24 ore, obținînd 3-amino-N-etilcarbazol, care se condensează mai departe cu cloranilul în prezența acetatului de sodiu anhidru, în solvent o-diclorbenzen la 60-115°C, timp de 7 ore.



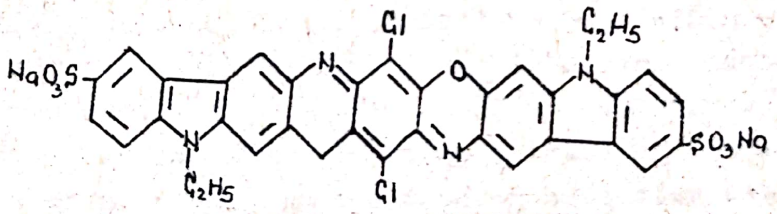
(I)

Ciclizarea oxazinică are loc încălzind produsul de condensare (I) la 180°C în benzensulfoclorură ($C_6H_5-SO_2Cl$) timp de 4 ore, eliminîndu-se apă (2 moli). Se obține Pigment bazic violet rezistent la lumină R. (II).



II

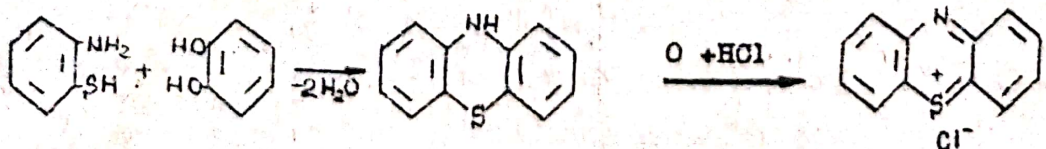
Baza insolubilă prin sulfonare cu acid sulfuric de 99%, la 90-95°C, timp de 8 ore, formează colorantul acid solubil, Albastru Sirius asupra FFRL cu proprietăți substantive:



Rezistență la lumină 7. Acidul sulfuric folosit la sulfonare trebuie să fie lipsit de fier, care imprimă nuanțe roșcate.

XIII. COLORANȚI TIAZINICI

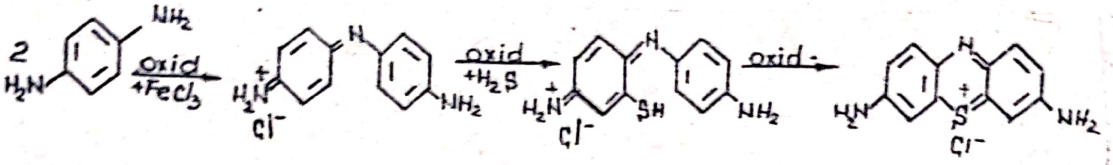
Coloranții tiazinici sînt derivați de tiodifenilamină, care se poate obține prin condensarea o-aminotiofenolului cu pirocatechina. Prin oxidare în mediu acid tiodifenilamina trece în cromoforul fenaztioniu:



tiodifenilamina

clorura de fenaztioniu

Violetul lui Lauth(1876) se obţine prin oxidarea cu $FeCl_3$ a unei soluţii de p-fenilendiamină saturată cu H_2S:

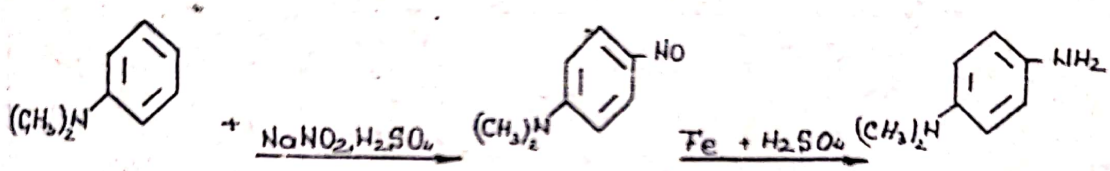


Violetul lui Lauth

Violetul lui Lauth nu prezintă interes practic.

Albastrul de metilen(Karo 1877).Este derivatul tetrametilat al violetului lui Lauth,important prin aplicaţiile sale multiple.Se obţine plecînd de la p-aminodimetilanilină,după schema:

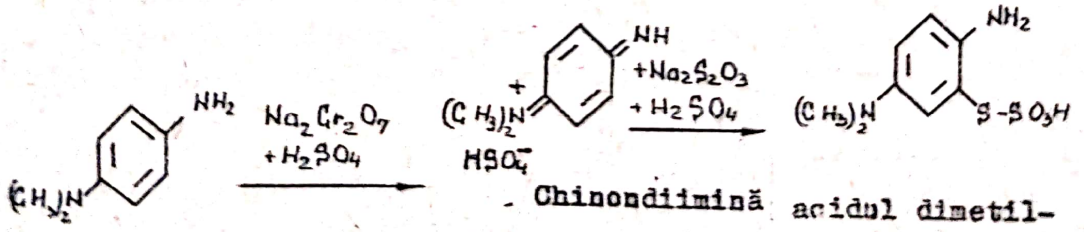
- Nitrozarea dimetilanilinei şi reducerea nitrozoderivatului:



dimetilanilina p-nitrozodimentil- anilina p-aminodimentilanilina

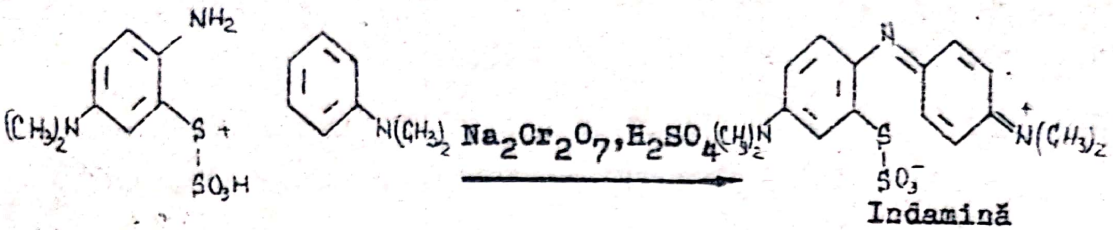
Un amestec de acid sulfuric(1,4 moli) şi dimetilanilină (1 mol)răcit la -3°C se introduce sub nivelul unei soluţii de nitrit de sodiu(1,05 moli)răcit la 0°C.Se adaugă NaCl.Suspensia de p-nitrozodimetilanilină şi praf de fontă se introduce în apă şi acid sulfuric(2,4 moli)la temperatură sub 35°C.O picătură pe hîrtie de filtru tratată cu soluţie 20% acetat de sodiu nu trebuie să dea coloraţie galbenă(caracteristică nitrozodimtilanilinei).

- Oxidarea p-sminodimentilanilinei la chinondiiamină şi transformarea chinondiiminei în acid tiosulfonic:



Chinondiimină acidul dimetil--p-fenilen-diamino-tiosulfonic

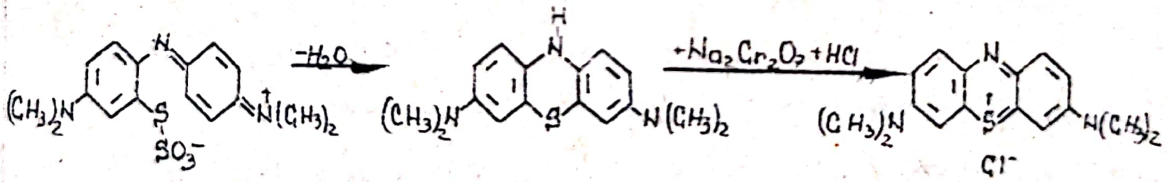
-Obţinerea indaminei prin oxidarea amestecului de acid dimetil-p-fenilen-diamino-tiosulfonic şi dimetilanilină:



Indamină

Se determină conținutul de acid sulfuric în soluția aminodimetilanilinei să nu depășească 0,08 moli, excesul se îndepărtează (se neutralizează) cu cantitatea calculată de Na_2CO_3. Se răcește la 0°C, se adaugă soluție de bicromat de sodiu (0,2 moli) și soluție de tiosulfat de sodiu (1,1 moli), apoi soluție de bicromat de sodiu (0,95 moli), agitînd la temperatura de 10-20°C. Se formează indamina de culoare verde.

Obținerea leucoderivatului prin ciclizare și oxidare în mediu acid la colorantul albastru de metilen:



leucoderivat Albastru de metilen

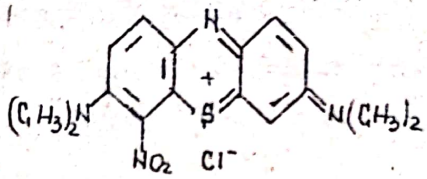
In suspensia indaminei se adaugă soluția de sulfat de cupru (0,1 mol), se aduce la fierbere, formîndu-se îndată colorantul albastru viu. Se diluează cu apă fierbinte, se filtrează la filtru presă, soluția se trece într-un montejus. Slamul de la filtrul presă se extrage prin fierbere cu apă și NaCl, filtratul se adaugă la prima soluție de colorant, se filtrează încă odată la filtru presă, se răcește la 20°C, adăugînd HCl pînă la completă precipitare a colorantului; proba pe hîrtie de fil-

tru nu trebuie să dea decît o aureolă slab albastră. Prin agitare colorantul cristalizează şi se filtrează la filtru presă.

Se foloseşte la imprimarea bumbacului mordantat cu tanin şi la vopsirea mătasei în nuanţă albastru-pur fără rezistenţă prea mare.

Se foloseşte la prepararea cernelurilor, a creioanelor, în industria poligrafică, obţinerea lacurilor, în medicină şi microscopie (colorează bacteriile şi ţesuturile organice).

Verdele de metilen este derivatul mononitric al albastrului de metilen:



Se obţine prin nitrozarea albastrului de metilen şi oxidarea grupei nitrice cu acid azotic diluat. Vopseşte în verde bumbacul mordant cu tanin şi emetic.

XIV. COLORANŢI DE SULF

Coloranţii de sulf sînt substanţe inosolubile în apă şi solvenţi obişnuiţi. Se dizolvă în prezenţa sulfurii de sodiu care îi reduce la leucoderivaţi solubili, cu afinitate faţă de fibra celulozică. Prin expunerea la aer leucoderivatul de pe fibră se reoxidează la colorantul iniţial insolubil. Asemenea coloranţi sînt ieftini, vopsirile pe bumbac sînt rezistente la spălat şi lumină dar au slabă rezistenţă faţă de clor.

In 1873 Croissant şi Bretonniére topind cu sulf diverse substanţe organice (rumeguş, deşeuri de abator) obţin diverşi coloranţi bruni numiţi Cachou de Laval. Ulterior, s-au topit

cu sulf şi polisulfuri substanţe organice unitare (amine, fenoli, nitrofenoli etc.), obţinîndu-se o întreagă gamă de culori, galben, portocaliu, brun, cenuşiu, oliv, verde, albastru, negru. Nu s-a obţinut pînă acum nuanţe roşii pure.

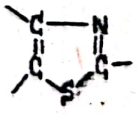
a) Structura coloranţilor de sulf este parţial cunoscută deoarece în topitură se formează substanţe amorfe, constituind un amestec al mai multor trepte de reacţie, greu de separat, care în totalitate oferă o anumită culoare.

Pentru a obţine aceeaşi nuanţă a colorantului trebuie respectate riguros condiţiile stabilite empiric.

Schimbarea timpului de reacţie sau gradului de încălzire al topiturii duc la formarea de amestecuri diferite, cu alte nuanţe.

Prin degradare oxidativă, sub acţiunea clorului sau bromului, a topiturii s-au putut separa derivaţi bromuraţi a căror structură poate fi stabilită mai uşor. De asemenea, prin sinteze parţiale, în trepte, s-au izolat substanţe unitare, a căror analiză a adus clarificări importante asupra structurii coloranţilor de sulf:

Coloranţii galbeni portocalii de sulf conţin cromoforul format din ciclu tiazolic, asemănător coloranţilor din grupa primulinei care au substantivitate faţă de bumbac (a se vedea coloranţii azoici direcţi):



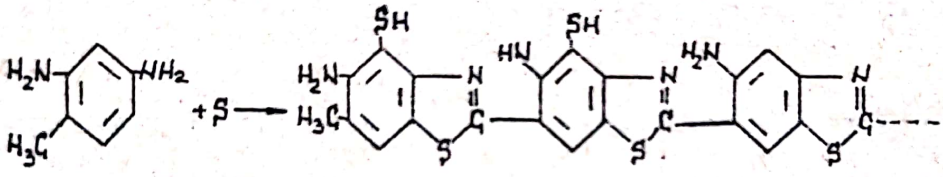
nucleu tiazolic

Spre deosebire de coloranţii primulinici, coloranţii de sulf tiazolici au nuclee benzenice unite prin punţi disulfidice, conţinînd grupe aminice şi mercaptanice libere.

Nucleul tiazolic se formează ca rezultat al acţiunii de dehidrogenerare a sulfului asupra anumitor amine aromatice cu catene laterale:

p-toluidină

Prin sulfonarea aminelor o-metilate, de exemplu 1,2,4-toluilendiamina se obţin compuşi cu pînă la opt nuclee tiazolice, componenţii principali ai colorantului Portocaliu de sulf:



2,4-toluilendiamină

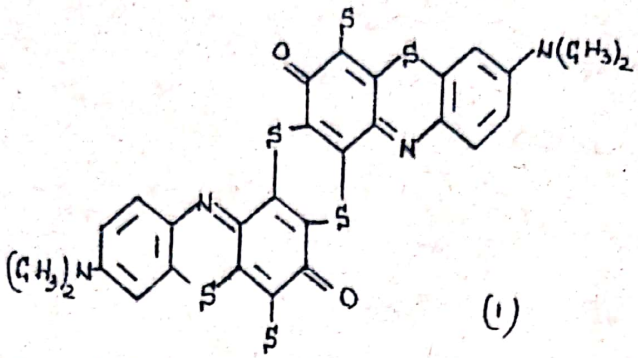
Coloranţii negri, albaştri şi verzi conţin cromoforul cu structură tiazinică. Nucleele tiazinice se pot lega între ele prin nuclee tiantrenice:

tiazină tiantren

Prin topirea cu polisulfuri a indofenolului obţinut din fenol şi p-aminodimetilanilină se formează colorantul Albastru imediol pur pentru care s-a propus următoarea structură(1).

Sulful, în afară de cel conţinut în nucleele heterocicli-ce, se găseşte legat şi în alt mod ca grupă: tiolică (mercaptanică) -SH- ca punte disulfidică -S-S-, sau

- polisulfidică -S-S-S-S-



(I)

Punţile sulfidice leagă între ele nucleele aromatice, mărind insolubilitatea substanţei.

In procesul vopsirii, prin reducere cu soluţie de sulfură de sodiu Na_2S în mediu alcalin puntea disulfidică trece în grupa mercaptanică, apoi în mercaptidă solubilă:

- disulfidă Ar - S - S - Ar
- mercaptan Ar - SH HS - Ar
- mercaptidă (leucoderivat solubil) Ar - SNa NaS- Ar

Prin reoxidarea leucoderivatului fixat pe fibră fenomenul decurge invers: mercaptidă ⟶ mercaptan ⟶ disulfidă (colorant insolubil).

Ecuaţia reducerii:

$$4\ Ar\text{-}S\text{-}S\text{-}Ar + 2Na_2S + 6NaOH \longrightarrow 8Ar\text{-}SNa + Na_2S_2O_3 + H_2O$$

Ecuaţia reoxidării:

$$2\ Ar\text{-}SNa + H_2O + O \longrightarrow Ar\text{-}S\text{-}S\text{-}Ar + 2NaOH$$

Lanţurile polisulfidice, mai lungi, sînt labile, ulterior se pot reoxida lent la acid sulfuric chiar pe materialul celulozic, distrugîndu-l. Indepărtarea sulfului labil se face prin reduceri şi reoxidări repetate, extracţiile cu solvenţi sau tratare cu NaOH sînt ineficace.

b) <u>Metodele de obţinere a coloranţilor de sulf</u>

In funcţie de agentul de sulfurare, temperatură şi condiţiile de lucru pentru obţinerea coloranţilor de sulf se folo-

seso trei metode: topirea cu sulf a intermediarilor organici, topirea cu polisulfuri şi fierberea cu polisulfuri în soluţie apoasă sau în solvenţi organici.

- Topirea cu sulf

Aminele, diaminele şi aceilaminele se topesc cu sulf la temperatura de 200-300°C, cca 20 ore, obţinîndu-se coloranţi galbeni, portocalii şi bruni.

Topirea cu sulf se face în aparate rotative, prevăzute cu un coş pentru evacuarea hidrogenului sulfurat şi cu bare metalice în interior pentru amestecare şi final, pentru zdrobirea masei de reacţie. Pentru topire sau coacere aparatul de tip Frederking este cel mai potrivit.

Portocaliu de sulf

Obţinerea colorantului cunoaşte mai multe variante. In aparat se introduce sulf (5,6 p) şi 2,4-toluilendiamină (1 p), se încălzeşte timp de 7 ore pînă la temperatura de 215°C şi încă 5 ore la 220°C. Masa răcită se macină şi se dizolvă prin fierbere cu o soluţie de NaOH de 28%. După filtrare, masa se evaporă pînă la uscare.

Coloranţi galbeni de sulf se obţin prin:

- topirea cu sulf a unui amestec de 2,4-toluilendiamină şi benzidină la 190-220°C, solubilizare cu soluţie de Na_2S;

- topirea cu sulf a unui amestec de p-nitroanilină şi 2,4-toluilendiamină la 230°C sau

- topirea unui amestec de sulf (600 p), 2,4-toluilendiamină (117 p) şi m-fenilendiamină (58 p) la temperatură de 220-240°C timp de 15 ore.

Nuanţa coloranţilor, gradul de solubilizare şi alte însuşiri se pot schimba în funcţie de schimbarea temperaturii de reacţie, a timpului şi raportul dintre componenţi. Temperatura

mai ridicată virează nuanţele de la galben către portocaliu.

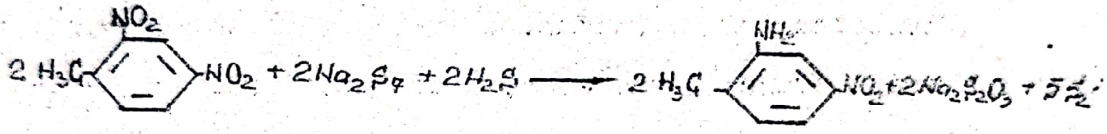
- Topirea cu polisulfuri

Aminele, nitroaminele şi fenolii la topire cu polisulfuri duc la formarea de coloranţi oliv,verzi-bruni şi bruni.

Topirea cu polisulfuri are loc în două trepte. In prima parte a procesului are loc evaporarea completă a apei, apoi urcînd temperatura peste 200°C are loc coacerea.

Brun de sulf G

Se obţine din 2,4-dinitrotoluen, care se reduce cu polisulfură Na_2S_7 urmat de coacere. Reducerea se face după ecuaţia:



Polisulfura se prepară dintr-o soluţie de sulfură de sodiu limpezită(2,1 moli) care se încălzeşte la 95-100°C, se adaugă sulf (5,2 moli) într-un aparat la 0,5 atmosfere, temperatura 103-105°C, apoi se adaugă sulf (9,3 moli) şi se agită.

In polisulfura obţinută la temperatură de 105-112°C (se introduce 2,4-dinitrotoluen (1 mol). Reducerea se controlează determinînd cantitatea de hiposulfit de sodiu pînă cînd nu mai creşte. Se încălzeşte la 108-118°C la 0,7 atmosfere, apoi masa se trece în aparatul de coacere Frederking, unde temperatura urcă cu 10°/oră pînă la 240°C.

Cînd masa se întăreşte agitatorul se ridică. Coacerea continuă pînă cînd o probă de vopsire corespunde etalonului. Se introduce apă, se coboară agitatorul, topitura se sfarmă, iar suspensia se introduce în soluţie de NaOH (10 moli), se încălzeşte la 103-105°C pînă la solvire. Se acidulează cu acid sulfuric diluat, colorantul precipită înainte ca toată sulfura de sodiu să se descompună, se degajă H_2S, care se îndepărtează su-

fiind aer. Se diluează, se filtrează, se spală pe filtru cu apă fierbinte. Colorantul se usucă la 80°C, apoi se macină.

Brun de sulf D. Se obţine încălzind un amestec de 2,4-dinitro-4'-hidroxidifenilamină (DOD) cu o soluţie care conţine NaOH şi sulfură de sodiu, la care se adaugă o anumită proporţie de sulf şi sulfat de cupru. După evaporare se coace 6 ore la 260°C. Se macină, se foloseşte la vopsirea bumbacului în maron, închis, rezistent la spălat şi lumină.

- Fierbere cu polisulfuri de sodiu în mediu apos sau în solvenţi organici

Fierberea cu polisulfuri în mediu apos sau solvenţi organici a aminelor, nitroaminelor, nitroderivaţilor aromatici, a fenolilor ş.a., duce la formarea unor coloranţi negri, albaştri, verzi şi bruni roşcaţi.

Aparatul de sulfurare este un reactor obişnuit, prevăzut cu agitator, manta de încălzire şi refrigerent cu reflux. Intermediarul organic se fierbe cu soluţie de polisulfură, la temperatură care poate varia după caz. Deseori se utilizează tetrasulfura Na_2S_4 şi pentasulfura Na_2S_5, dar în multe cazuri se utilizează polisulfuri mai bogate în sulf.

La început încărcătura aparatului se încălzeşte fără reflux, la temperatură de 105-115°C. Prin evaporare parţială temperatura urcă şi încălzirea continuă sub reflux şi agitare până la formarea colorantului, timp ce variază între 20-50 ore. Colorantul format se află în soluţie sub forma unui leucoderivat. Precipitarea colorantului se face prin diluarea şi alcalinizarea masei de reacţie, menţinerea temperaturii de cca 60°C şi barbotare de aer. Excesul de polisulfură trece în tiosulfat de sodiu solubil iar colorantul se filtrează. Precipitarea colorantului în multe cazuri se face prin acidulare.

Sulfurarea în mediu apos se poate face şi sub presiune, metodă care scurtează timpul de reacţie, împiedică oxidarea polisulfurilor permiţînd folosirea unor concentraţii mai mici de polisulfură.

- Fierberea cu polisulfuri de sodiu în solvenţi organici Duce la obţinerea unor coloranţi cu nuanţe mai vii. Apa este înlocuită cu unul din solvenţii organici: alcool etilic, butilic, amilic, ciclohexan ş.a. Temperatura de fierbere cu polisulfuri poate fi ridicată fără presiune dacă reacţia se face în prezenţa unor substanţe inerte la sulfurare la temperaturi mari, ca glicerina, β -naftolul ş.a.

Culoarea produsului poate fi influenţată de unele adaosuri în masa de reacţie, exemplu sărurile de cupru virează nuanţa spre verde.

Coloranţi de sulf negri

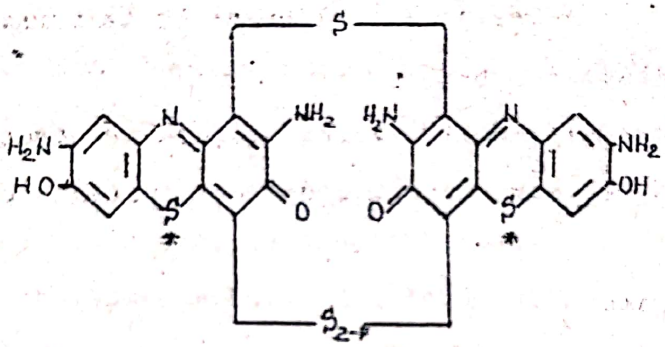
Există cîteva tipuri de coloranţi de sulf negri, care se obţin plecînd de la 2,4-dinitroclorbenzen, hidroliza acestuia la 2,4-dinitrofenol, care se fierbe apoi cu polisulfuri. Masei de reacţie i se adaugă, după caz, cantităţi mici de mononitrotoluen, acid picric sau 2,4-dinitro-4'-hidroxidifenilamină(DOD).

Negru de sulf T (Negru de sulf PA) este unul din coloranţii care se fabrică în tonaj care depăşeşte pe al tuturor coloranţilor din alte clase.

După nuanţa dorită se adaugă acid picric pentru cea roşcată, sau p-nitrofenol pentru cea verzuie.

Materia primă este, 2,4-dinitroclorbenzenul. In prima fază se obţine dinitrofenolat de sodiu. In aparatul de hidroliză se introduce apă, se încălzeşte la 90°C şi sub agitare, în curs de 3 ore se introduc simultan cantităţi potrivite de 2,4-dinitroclorbenzen topit (52°C) şi soluţie de NaOH (30%) în aşa fel

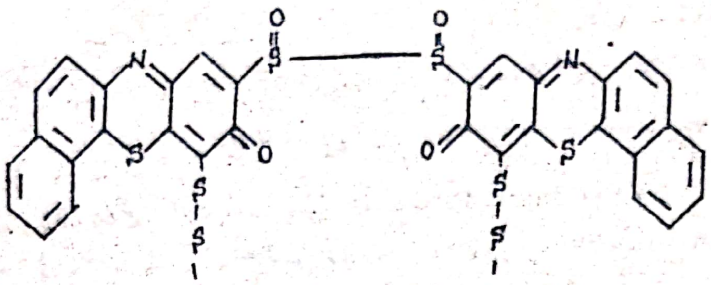
încît să se evite un exces prea mare de NaOH. După o oră de încălzire la 95°C se trece în aparatul de sulfurare, care conţine soluţie de tetrasulfură de sodiu, unde se evaporă pînă la temperatura de 105°C, apoi se fierbe sub reflux 36 ore. Masa diluată în alt vas se barbotează cu aer la 50°C. Colorantul precipitat se filtrează. Din filtrat se recuperează tiosulfatul de sodiu. Una din formulele parţiale de structură pentru Negrul de sulf T, propusă de Hiyama (1948):



Dacă în timpul sulfurării temperatura depăşeşte 110°C sulful intră şi în poziţiile însemnate cu asterisc.

Se recomandă ca materialele vopsite cu negru de sulf înainte de uscare să fie trecute printr-o soluţie de acetat de sodiu pentru a neutraliza acidul sulfuric format prin oxidarea lentă a sulfului labil. Din acelaşi motiv depozitarea acestuia în stare de pulbere poate conduce la autoaprinderi.

Indocarbon CL. Se obţine prin fierbere cu polisulfură de sodiu a 4'-hidroxifenil - β -naftilaminei, în amestec cu mici cantităţi de p-nitrofenolat de sodiu la 110°C,4 ore. Posedă bună rezistenţă la lumină şi acţiunea clorului. Structura de bază a colorantului nu este certă; printre alte structuri este propusă şi următoarea:



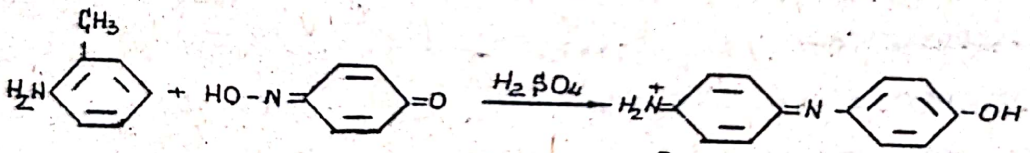
Coloranți de sulf albastri

Se obțin prin sulfurarea în mediu alcalin a diferitelor indamine sau indofenoli preparați din:

- fenol și p-aminofenol sau p-aminodimetilanilină
- p-nitrofenol și o-toluidină sau
- p-nitrozofenol și acid difenilaminosulfonic sau cu acid difenilamino-o-carboxilic sau cu o-tolidină
- p-aminofenol și 2,4-dinitroclorbenzen etc.

Albastru de sulf R

Indotoluidina intermediară se prepară după schema:



o-toluidina p-nitrozofenol indotoluidina

În aparat se introduce acid sulfuric (4,5 moli) și apă pînă la concentrația în acid sulfuric de 81%. La 60°C se introduce o-toluidina, sulfatul de o-toluidină trece în soluție, se răcește și se introduce p-nitrozofenol (1 mol) la 29-30°C. O probă tratată cu carbonat de sodiu pusă pe hîrtie de filtru nu trebuie să dea aureolă galbenă caracteristică p-nitrozofenolului.

Masa se răcește la 0°C se trece în neutralizator sub nivelul unei soluții formate din Na_2CO_3 (0,5 moli) și amoniac (10 moli), se menține sub 10°C, se diluează, se filtrează la filtru

presă, se suflă aer prin pastă 5 minute pentru a prelungi oxidarea indotoluidinei.

Pasta de indotoluidină (1 mol) se introduce în aparatul de sulfurare peste soluţia de polisulfură $Na_2S_{4,8}$ (formată din Na_2S + 8 S la temperatură de 85-95°C, se fierbe sub reflux 2 ore, 3-4 ore cu refrigerent descendent pînă urcă temperatura la 107°C, apoi se fierbe 16-18 ore la 107-110°C pînă cînd o probă la vopsire nu arată nici o creştere a capacităţii de colorare. Se barbotează aer la 85-90°C pînă cînd aureola unei probe rămîne incoloră.

Excesul de polisulfură se oxidează la tiosulfat:

$$2Na_2S_{2-x} + 3O_2 = 2Na_2S_2O_3 + 2xS$$

Se observă că întreaga cantitate de sulf care depăşeşte disulfura se separă. Se adaugă soluţie de sulfit de sodiu, care leagă sulful separat după reacţia:

$$Na_2SO_3 + S \longrightarrow Na_2S_2O_3$$

Se barbotează aer 5-8 ore la 85-90°C. Dacă masa nu este suficient de alcalină (proba cu hîrtie galben tiazol) se adaugă hidroxid de sodiu. La încălzire excesul de sulf reacţionează cu hidroxidul de sodiu după reacţia $4S + 6NaOH = 2Na_2S_2O_3 + 3H_2O$.

După oxidare suspensia de colorant se filtrează şi se usucă la 60-70°C. Spre sfîrşitul uscării se adaugă sare 10% din greutatea colorantului pentru a-l proteja de autoaprindere, apoi se macină şi se depozitează.

Albastru de sulf FBL se obţine din indoanilină (I) rezultată la condensare p-nitrofenolului cu acidul difenilaminomonosulfonic în prezenţa acidului sulfuric, la temperatura de -2 la 8°C.

(I) indoanilină

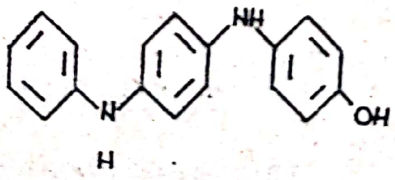
Sulfurarea indoanilinei se face cu soluţii de Na_2S cu adaos de clorură de magneziu şi tiosulfat de sodiu la 105°C, cca 70 ore, se diluează şi la 50°C se barbotează aer.

Albastru Piregen pur se obţine ca mai sus, folosind indamina obţinută din condensarea p -nitrozofenolului cu difenilamina.

Se sulfurează în prezenţa NaOH cu pentasulfură de sodiu.

Albastru de sulf rezistent la lumină se obţine prin sulfurarea în soluţie apoasă de Na_2S_5 a 2,4-dinitro-4'-hidroxifenilaminei la 109-110°C timp de 10 ore.

Albastru Hidron, colorant de sulf carbazolic rezistent faţă de clor. O soluţie de carbazol în acid sulfuric de 95% se răceşte la -28°C şi se adaugă o soluţie de p-nitrozofenol în acid sulfuric de 95% la temperatura de -10°C. Indoanilina formată prin diluare precipită şi se reduce cu fier la leucoindoanilina insolubilă, se filtrează, se spală cu apă pentru a îndepărta acidul şi sulfatul feros.



leucoindoanilina insolubilă

Leucoindoanilina se sulfurează cu Na_2S_5 în soluţie de butanol, sub reflux la 108-109°C, 36 ore. Se distilă butanolul, se îndepărtează sulful prin încălzire cu soluţie de Na_2S în care Albastrul Hidron nu este solubil, se filtrează, colorantul se încălzeşte cu acid clorhidric diluat, se filtrează, se spală şi se usucă. Spre deosebire de alţi coloranţi de sulf Albastrul Hidron nu se reduce la leucoderivat cu Na_2S ci cu hidro-

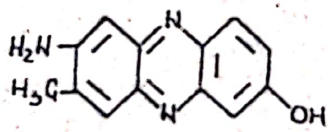
sulfit de sodiu în prezenţă de NaOH, avînd caracterul coloranţilor de cadă. Vopsirile obţinute, albastru intens, au bune rezistenţe la lumină şi spălat.

Coloranţi de sulf verzi

Se obţin, de asemenea, prin sulfurarea indoanilinelor cu polisulfuri de sodiu, cu deosebirea că aceasta se face în prezenţa a mici cantităţi de săruri de cupru şi se preferă indoaniline care conţin nucleu naftalinic, care dau nuanţe verzi mai vii.

Coloranţi de sulf roşu închis şi violeţi.

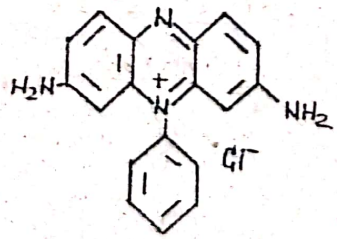
Bordo de sulf S se obţine din azina rezultată la oxidarea unui amestec de m-toluilendiamină şi p-aminofenol:



azină

Colorantul se formează la fierberea azinei cu soluţie de $Na_2S_{5,5}$ temperatura 115°C, 2o ore. Prin diluare şi salefiere precipită colorantul.

Coloranţi de sulf violeţi se obţin prin sulfurarea fenosafraninei cu polisulfuri:



Fenosafranină

Adăugînd săruri de cupru la sulfurarea azinelor, nuanţe virează spre roşu iar rezistenţa colorantului se măreşte. Impor-

tanța coloranților violeți de sulf este redusă, aceștia fiind lipsiți de strălucirea necesară.

Coloranți de sulf solubili în apă

Pentru a conferi solubilitate coloranților de sulf se folosesc mai multe metode:

- încălzirea coloranților de sulf cu bisulfit de sodiu;
- sulfonarea coloranților de sulf.

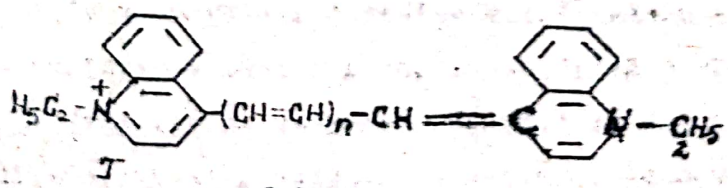
Prin acțiunea acidului monocloracetic ($Cl-CH_2-COOH$). Acidul coloracetic reacționează cu grupele sulfhidrice formînd grupe tioglicolice ($-SCH_2-COONa$) care conferă solubilitate colorantului.

Se folosesc la vopsitul vîscozei în masă, destinată obținerii fibrelor și, de asemenea, la vopsirea celulozei, a pieilor. Coloranții de sulf solubili fabricați în R.S.România se numesc coloranți Solacva.

XV, COLORANȚI METINICI

Coloranții metinici sînt formați din două nuclee heterociclice, cu azot, legate printr-un lanț impar de grupe metinice ($-CH=$); unul dintre atomii de azot este sub formă cuaternară, iar al doilea sub formă terțiară.

Coloranții polimetinici derivați ai chinolinei (carbocianine) se pot scrie sub forma generală:

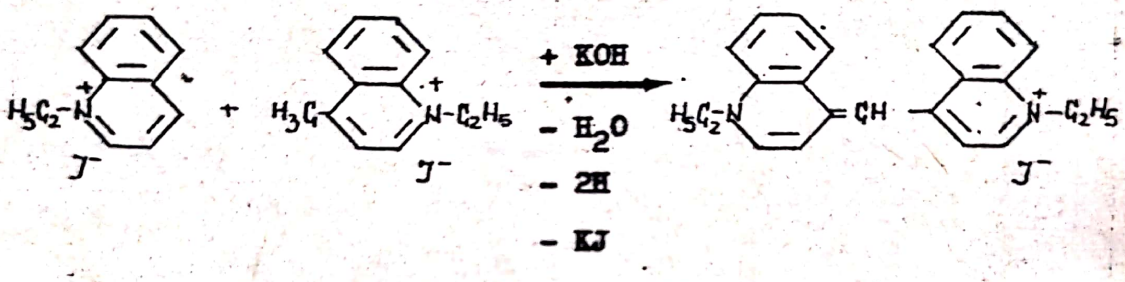


n = 0, 1, 3, 5, 7, 9, 11

În această serie omologă simetrică, pentru fiecare legătură π lungimea de undă a maximum-ului de absorbție se depla-

sează batocrom cu cca 100 m μ între λ_{max} şi n există dependenţă liniară (serie neconvergentă, $\lambda_{max} = (a.n + b)$.

Coloranţii polimetinici au cunoscut o dezvoltare mult mai veche. Albastrul de cianină a fost descoperit de Greville Wiliams încă în 1856 odată cu primul colorant de sinteză -Mauveina lui Perkin. Sinteza tipică a cianinelor o constituie sinteza Albastrului de cianină. Se tratează iod etilatul de chinolină cu iod-etilat de lepidină (4-metilchinolina) în prezenţa hidroxidului de potasiu:



Albastru de cianină (4,4')

Albastrul de cianină, foarte viu, nu are importanţă tinctorială, fiind lipsit de rezistenţă la lumină. In 1875 Vogel descoperă că acest colorant sensibilizează placa fotografică pentru regiunea portocalie-roşie a spectrului (580-610 m μ). Coloranţii cianinici capătă îndată o importanţă deosebită, devenind un domeniu de cercetare mai vast, legat de perfecţionarea tehnicii fotografice. Nucleul chinolinic a fost înlocuit şi cu alte nuclee heterocicliee.

Bromura de argint în gelatină este sensibilă numai la lumina violetă şi albastră a spectrului vizibil. De aceea în fotografie obiectele roşii apar negre, iar cele albastre apar albe. S-au sintetizat un număr foarte mare de coloranţi care sensibilizează bromura de argint pentru lungimi de undă din ce în ce mai mari, pînă în infraroşu, făcînd posibilă fotografierea la distanţe mari sau prin ceaţă. In fotografie se întîlnesc:

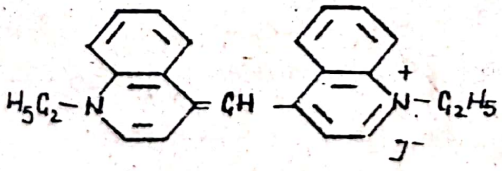
- emulsii nesensibilizate, impresionate de lumina violetă şi albastră;
- emulsii ortocromatice, sensibilizate pentru lungimi de undă de 400-550 mμ, adică la violet şi albastru se adaugă galben şi verde;
- emulsii panorometice sensibile la întregul spectru vizibil.

Creşterea sensibilităţii se face odată cu creşterea lui n,a lanţului metinic din molecula cianinelor. In timpul primului război mondial cercetările în domeniul sensibilizatorilor fotografici s-au făcut în Anglia, în cadrul armatei, pentru fotografierea aeriană, radarul nefiind încă cunoscut. Această dezvoltare a impus o clasificare a coloranţilor cianinici, care ţine seama de poziţiile de legătură între nuclee, de numărul grupelor metinice şi de caracterul nucleelor heterociclice.

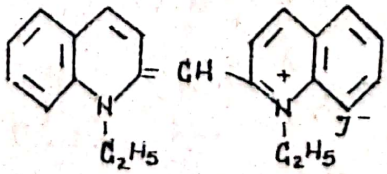
In seria coloranţilor polimetinchinolinici se disting următoarele clase:

1. Cianine, nucleele chinolinice sînt unite printr-o grupă -CH-

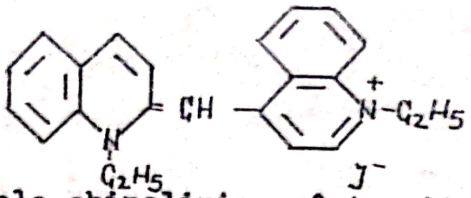
a. Cianine 4,4':



b) pseudocianina 2,2'

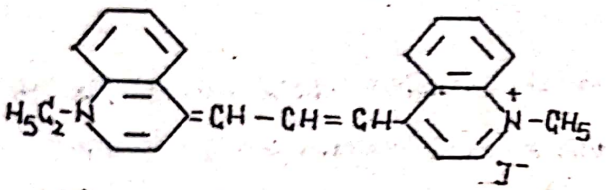


c) izocianine 2,4'



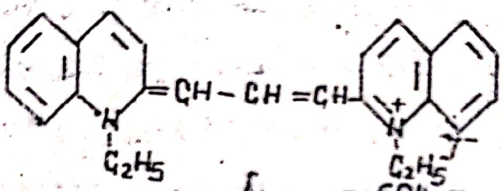
2. Carbocianine, nucleele chinolinice sînt unite prin trei grupe metinice (-CH=CH-CH=)

a) criptocianine 4,4'



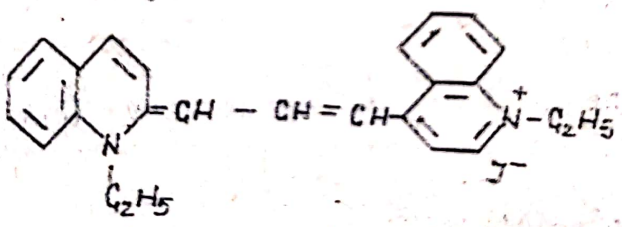
soluția alcoolică verde albastru, λ_{max} = 705 mpμ

b) pinacianoli 2,2'



λ_{max} = 604 m

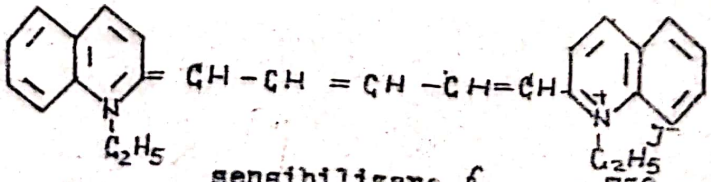
c) dicianine 2,4'



sensibilizare λ_{max} = 625-710 mμ

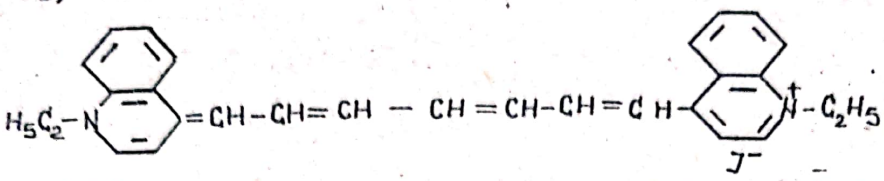
3. Policarbocianine, nucleele chinolinice sînt unite prin catene pentametinice, heptametinice etc.

a) dicarbocianine (pentacarbocianine)



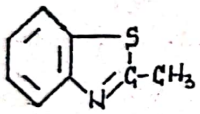
sensibilizare λ_{max} = 750 mμ

b) tricarbocianine (heptacarbocianină):

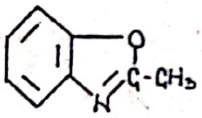


Xenocianina, sensibilizare λ_{max} = 850 mμ

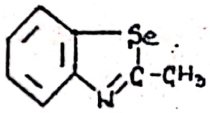
Prin înlocuirea nucleului chinolinic cu alte nuclee heterociclice cu grupe metilice în poziţia orto faţă de atomul de azot s-au preparat alţi numeroşi coloranţi cianinici. Cu unii din aceşti coloranţi s-a reuşit a se fotografia cu lungimi de undă de 1300 mμ.



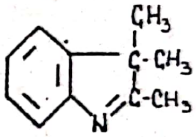
metil-benztiazol



metilbenzoxazol

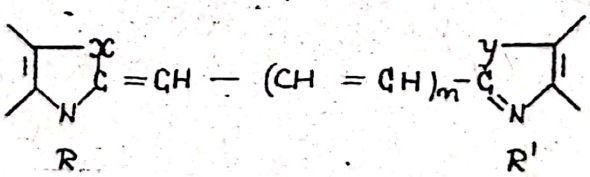


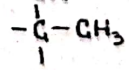
metilbenzselenazol



trimetil-indolenina

Formula generală a coloranţilor polimetinici se prezintă astfel:



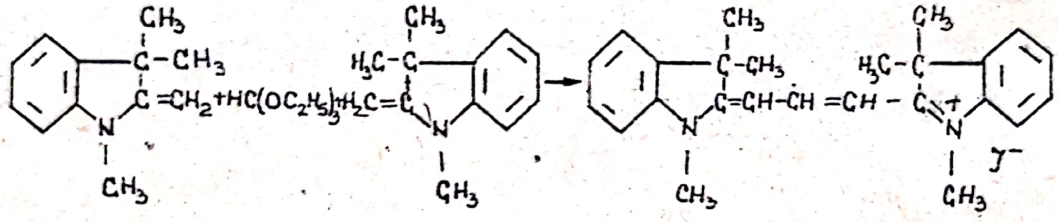
X şi Y → S, Se, O, N(R"), -CH=CH-, 

R, R', R" → alchil, aril, aril-alchili identici sau diferiţi:

Dacă în seria coloranţilor metinici nucleul heterociclic este indolul se obţin coloranţi bazici (cationici) care nu

sînt sensibilizatori ci se utilizează cu mare succes la vopsirea mătasei acetat şi a fibrelor poliacrilonitrilice (melana) în culori frumoase şi rezistente la lumină.

Astrafloxina FF se obţine prin condensarea a 2 moli 1,3,3-trimetil-2-metilen-indolenină cu 1 mol de ester ortoformic în prezenţa anhidridei acetice.

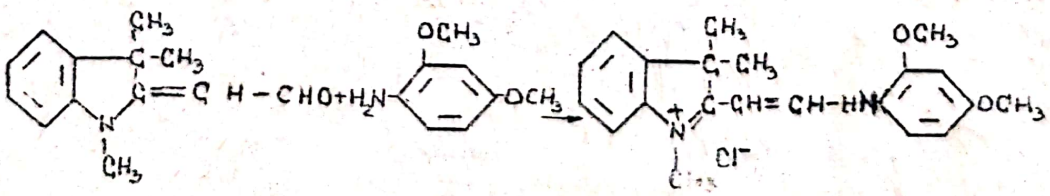


Astrafloxină FF

Colorantul vopseşte bumbacul mordantat cu tanin în culoare roză cu mare strălucire, precum şi mătasea acetat din soluţie apoasă, cu rezistenţe la lumină 4-5; de asemenea, s-a utilizat şi la imprimare.

Pentru vopsirea fibrelor acetat şi poliacrilonitrilice s-au selecţionat coloranţi de tip Astrazon.

Galben Astrazon 3 G se obţine prin condensarea 1,3,3-trimetil-2-metilen-indolenin-ω aldehidei cu 4-aminorezorcindimetileter:

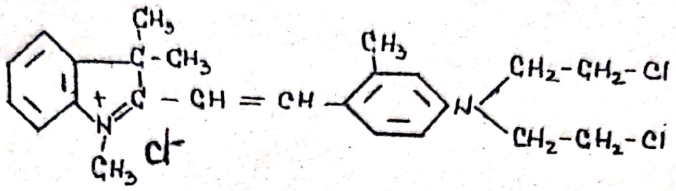


Galben Astrazon 3 G

Vopseşte fibrele poliacrilonitrilice în galben-verzui clar, cu foarte bună rezistenţă la lumină şi spălare.

Roşu Astrazon 6 B se obţine la condensarea 1,3,3,-trime-

til-2-metilenindolenin-ω-aldehidei cu p-(N-etil,N-β-cloretil)-amino-o-tolualdehidă:



Roşu Astrazon 6 B

Vopseşte în violet roşcat viu, cu rezistenţă mediocră la lumină.

XVI. COLORANŢI FTALOCIANINICI

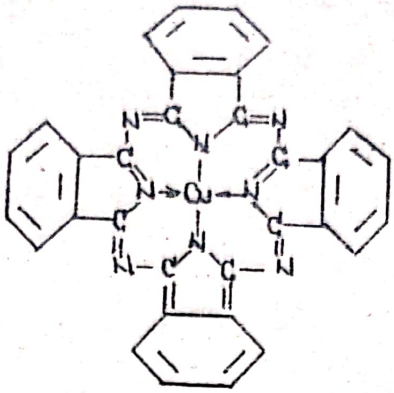
In 1928 s-a observat că fabricarea ftalimidei din anhidridă ftalică şi amoniac în vas de fier este însoţită de apariţia unui pigment albastru. Au urmat cercetări care au dus la descoperirea ftalocianinelor obţinute prin tratarea ftalimidei sau produşilor de deshidratare ai acesteia (ftalonitrili) cu metale sau oxizi metalici.

Ftalocianinele sînt coloranţi albaştri sau verzi, majoritatea combinaţii complexe cu diferite metale, dintre care importantă este ftalocianina de cupru, pigment albastru foarte valoros.

Structura ftalocianinei este asemănătoare cu structura unor produşi naturali cum sînt clorofila din frunze sau hemina din hemoglobină.

Ftalocianinele care nu conţin grupe solubilizante sînt insolubile în apă şi se folosesc ca pigmenţi.

Tipul de ftalocianine care sînt formate cu sodiu, potasiu,



Ftalocianina de cupru, pigment albastru

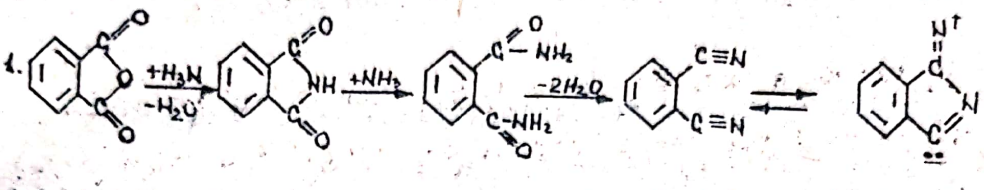
calciu, bariu sau cadmiu reprezintă săruri insolubile în solvenţi organici, nevolatile, la temperaturi ridicate, sub vid. Se descompun uşor de către acizi sau chiar în mediu apos eliberînd ftalocianină şi metal.

Tipul de ftalocianine care conţin fier, cupru, cobalt, nichel etc. reprezintă compuşi coordinativi, care sînt parţial sau total solubili în solvenţi organici (chinolină la fierbere), sublimă în vid la cca. 600°C fără a se descompune. Solubilitate maximă au ftalocianinele obţinute cu metalele a căror atom are volumul cel mai potrivit cu spaţiul din centrul moleculei.

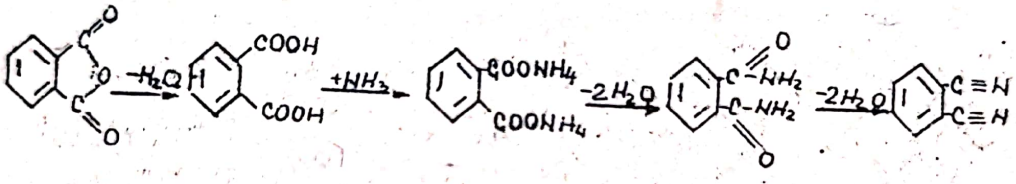
Ftalocianina de cupru (Albastru Monastral B) se obţine cel mai simplu prin condensarea a 4 moli de ftalonitril. La ftalonitril se ajunge prin acţiunea amoniacului asupra anhidridei ftalice sau a derivaţilor de anhidridă ftalică. Ca sursă de amoniac se foloseşte cel mai bine ureea care eliberează amoniac prin descompunere termică.

De la anhidridă ftalică se ajunge la ftalonitril pe mai

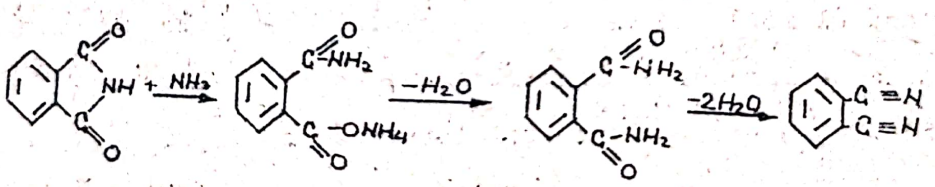
multe căi în funcţie de condiţiile de lucru:

1. 

Anhidridă ftalică — Ftalimidă — Ftalamidă — Ftalonitril — Ciclu izo-indolic

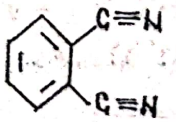
2. 

Acid ftalic — Ftalat de amoniu

3. 

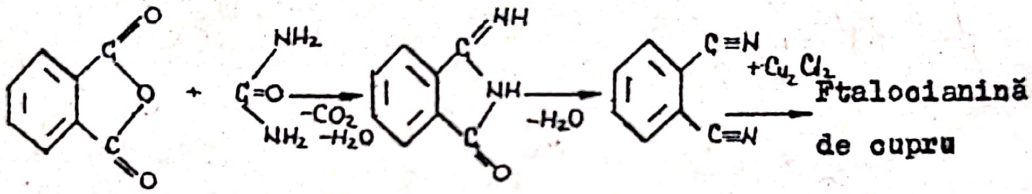
Ftalaminat de amoniu

Condensarea ftalonitrilului are loc în prezenţa clorurii cuproase Cu_2Cl_2 şi a amoniacului.

4.  + NH_3 + Cu_2Cl_2 ⟶ Ftalocianină de cupru

Pleoînd de la ftalonitril se obţin ftalocianine cu randament foarte bun. Procedeul necesită obţinerea prealabilă a ftalonitrilului. Deoarece reacţia ftalonitrilului în prezenţa clorurii cuproase este puternic exotermă, greu de condus, temperatura se ridică la 260-300°C este avantajos a lucra în solvent.

In loc de a prepara ftalonitrilul prin deshidratarea catalitică a unui amestec de ftalat de amoniu şi amoniac este mai simplu a supune anhidrida ftalică reacţiei cu ureea, în prezenţa unei sări metalice:



Anhidrida ftalică (3,7 moli) se usucă şi se macină în moară cu bile. Separat se amestecă ureea (14 moli) cu clorură cuproasă (1 mol), se usucă şi se macină. In aparatul încălzit electric se introduce triclorbenzen, apoi se adaugă anhidridă ftalică, amestecul de uree şi clorură cuproasă şi pentoxid de arsen (0,07 moli) sau alt catalizator ($FeCl_3$, molibdat de amoniu). Se încălzeşte încet, pînă la 200°C, agitînd la această temperatură cca 5 ore. Triclorbenzenul este refluxat în aparat, amoniacul scăpat este absorbit în coloană răcită cu apă.

Masa de reacţie se diluează cu triclorbenzen la temperaturi de 100-104°C şi este trecută în alt vas, peste acid sulfuric concentrat, încălzit la 60°C, se agită scurt timp şi se lasă în repaus. Triclorbenzenul din stratul superior se îndepărtează. Stratul inferior este soluţia pigmentului albastru

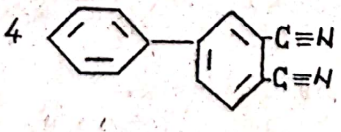
în acid sulfuric, se trece într-un vas emailat care conţine acid sulfuric, soluţia se răceşte la 10°C, se adaugă ulei de ricin, care prin sulfonare trece în dispersant "ulei de alizarină" care permite pigmentului de a se menţine în formă fin dispersată. Masa de reacţie se agită şi se toarnă peste apă încălzită la 90°C. Pigmentul se depune. Pentru purificare suspensia se fierbe, se filtrează şi se usucă.

Albastru Heliogen B este ftalocianina fără metal. Obţinerea se face introducînd ftalonitrilul într-o soluţie de sodiu metalic în alcool izohexilic şi izoheptilic la 60°C, apoi se încălzeşte la 150°C. Ftalocianina cu sodiu se filtrează la cald, apoi se tratează cu alcool metilic la 20°C pentru îndepărtarea sodiului.

Prin clorurarea ftalocianinelor se pot introduce pînă la 15 atomi de clor. Verde Heliogen G este ftalocianina cuprică clorurată cu 15 atomi de clor.

Ftalocianina se topeşte cu un amestec de $AlCl_3$ şi NaCl şi se introduce clor gazos, la temperatură de 155-190°C.

Verdele Heliogen B (tetrafenil-ftalocianina cuprică) se obţine din 3,4-dicianodifenil:

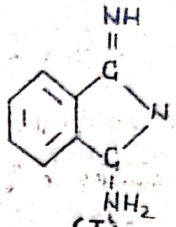


4 + Cu → Verde Heliogen B

o-diclorbenzen, 178°C

Are nuanţă mai pură decît derivaţii clorurati.

Albastrul strălucitor IF 3G se obţine direct pe fibră/ developare/ impregnînd materialul textil cu aminoiminoizoindolenină (I) în



(I)

solvent cu punct de fierbere ridicat şi o combinaţie complexă cu cuprul, se încălzeşte la 100°C.

Ftalocianina cuprică se poate sulfona cu oleum la 40-60°C. Se obţine acid disulfonic solubil, care se poate separa ca sare de sodiu prin salefiere.

Albastrul Turkis suprasirius GL

Este acidul disulfonic al ftalocianinei, comportîndu-se ca un colorant substantiv, dar vopseşte şi lîna în calitate de colorant acid.

Ftalocianina cuprică tratată cu acid clorsulfonic la 30°C trece în tetrasulfoclorură, două din acestea în prezenţa apei trec în grupe sulfonice. Grupele clorsulfonice rămase libere la tratare cu izohexil amina $(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2-NH_2$ trec în grupe sulfonamidice, iar cele două grupe sulfonice formează sare cu baza izohexilaminică. Produsul obţinut se numeşte Albastru Zapon HFL, solubil în solvenţi, folosit la colorarea lacurilor nitrocelulozice.

Ftalocianina cu cobalt se comportă ca un colorant de cadă. Prin reducere cu hidrosulfit de sodiu, în mediu alcalin, trece în leucoderivat cu afinitate faţă de fibră. Prin reoxidare dă o culoare albastră pură foarte rezistentă.

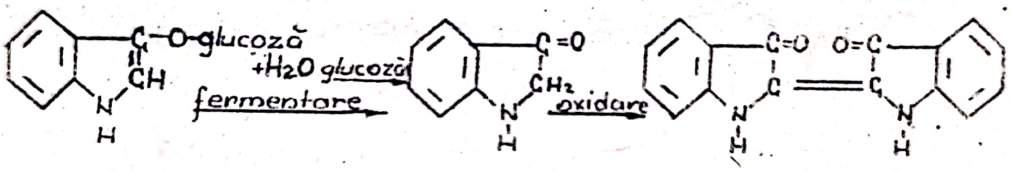
XVII. COLORANŢI INDIGOIZI

1. Indigoul albastru

Indigoul albastru natural este unul dintre cei mai vechi coloranţi. Se extrăgea în India din planta Indigofera tinctoria,

cultivată și în China, Guatemala etc., din Isatis tinctoria cultivată în Franța (Pastel) și în Germania, la români cunoscută sub numele de Drobușor.

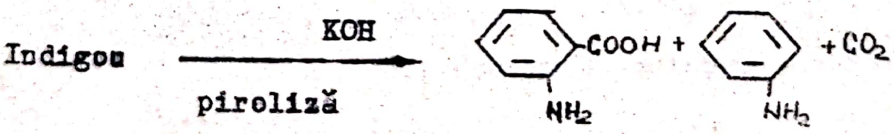
In plantă se găsește Indicanul, un glucozid, cca 0,2-0,7% din greutatea frunzelor uscate. Indicanul incolor, solubil în apă, sub acțiunea unui ferment scindează în glucoză și indoxil. In prezența aerului indoxilul se oxidează la indigou albastru, insolubil, separîndu-se prin fierbere:



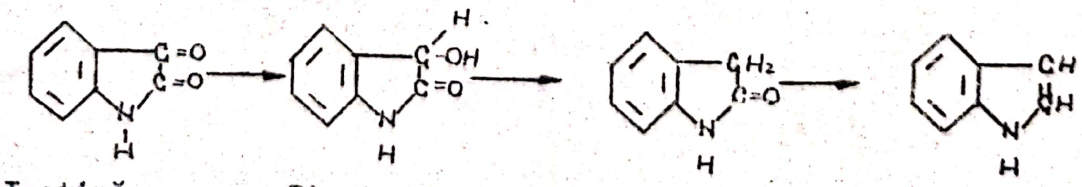
Indican Indoxil Indigou

Descompunerea termică, sub acțiunea diverșilor agenți a dus la stabilirea structurii indigoului.

- Pirioliza indigoului în prezența hidroxidului de potasiu duce la acid antranilic și anilină:

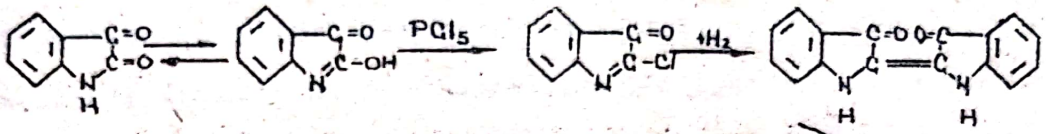


- Oxidarea indigoului duce la isatină, care redusă progresiv trece la dioxindol, oxindol și indol:



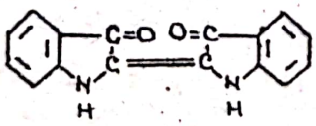
Isatină Dioxindol Oxindol Indol

- Clorurarea isatinei aflată sub două forme tautomere duce la clorura de isatină, care prin reducere trece în indigou (Bayer):

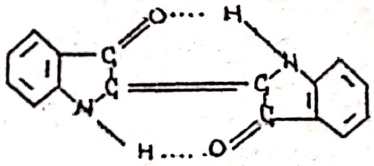


Clorură de isatină — Indigou

Formula indigoului dată de Bayer are forma cis (I). Deoarece studiile spectrale arată prezența legăturilor de hidrogen, astăzi se atribuie formula cu structură trans(II):

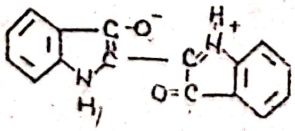


I cis

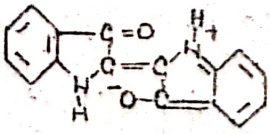


II trans

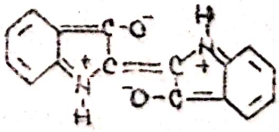
Faptul că indigoul își schimbă spectrul de absorbție după cum este solvit într-un solvent polar, sau nepolar, i-a determinat pe Alpen și alți cercetători să considere indigoul ca un hibrid de rezonanță corespunzător formulelor (I, II, III, IV, V):



III



IV



V

In scrierea curentă se folosește formula clasică trans,

considerînd-o ca pe una din structurile limită.

Sinteza indigoului albastru

Au fost realizate peste treizeci de sinteze ale indigoului, unele parţiale, altele totale, cele mai multe aparţinînd lui Bayer.

Procedeul folosit în industrie aparţine lui K.Heumann (1890) şi constă în topirea fenilglicinei cu KOH şi NaOH, procedeu perfecţionat de Pfleger, care adaugă topiturii şi amidură de sodiu. Există mai multe variante pentru obţinerea indigoului albastru. Procedeul cu anilină şi acid cloracetic

Reacţiile care au loc în acest procedeu:

Obţinerea fenilglicinatului de potasiu

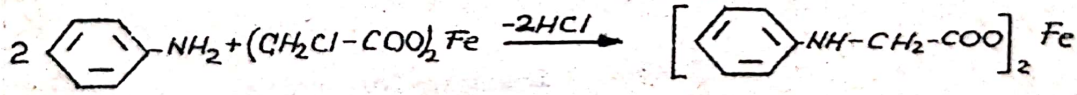
Se lucrează în prezenţa hidroxidului de fier, preparat după reacţia: $FeSO_4 + 2\ NaOH \longrightarrow Na_2SO_4 + Fe(OH)_2$.

Obţinerea monocloracetatului de fier:

$$2\ CH_2Cl\text{-}COOH + Fe(OH)_2 \longrightarrow (CH_2Cl\text{-}COO)_2Fe + 2\ H_2O$$

acid monocloracetic — monocloracetat de fier

Obţinerea fenilglicinatului de fier şi transformarea în fenilglicinatul de potasiu:



anilină — monocloracetat de fier — fenilglicinat de fier

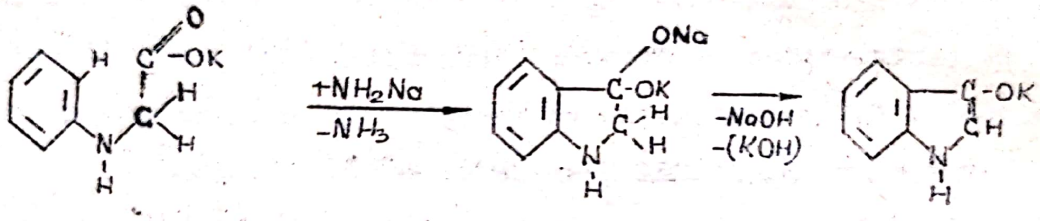
fenilglicinat de potasiu

Obţinerea amidurii de sodiu:

$$2\ Na + 2\ NH_3 \longrightarrow 2\ NaNH_2 + H_2$$

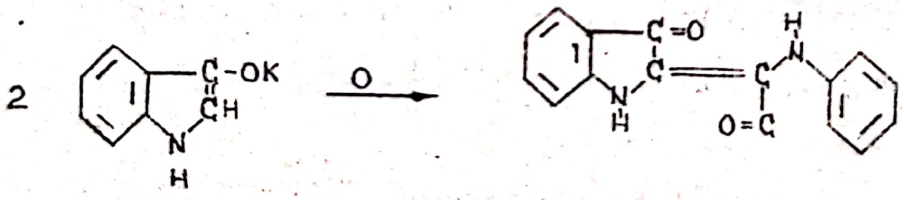
amidură de sodiu

Obţinerea sării de potasiu (sau sodiu) a indoxilului prin tratare cu amidură de sodiu şi degajare de amoniac:



fenilglicinat de potasiu — intemediar nestabil — indoxil (sare)

Oxidarea indoxilului la indigou albastru, barbotînd aer în soluţia sării potasice:



indigou forma cis

Procesul tehnologic constă în următoarele:

- Obţinerea fenilglicinatului de fier. In aparat se introduce sulfat de fier (1,05 moli), apă şi o soluţie de hidroxid de sodiu sau potasiu pînă la reacţie alcalină la hîrtia de galben strălucitor (să devină roşie). La suspensia de hidroxid feros se adaugă acid monocloracetic (1 mol) şi anilină (1 mol). Se încălzeşte sub agitare 3 ore la 95°C, se răceşte la 35°C, se filtrează fenilglicinatul de fier pe nuce, spălînd cu apă fier-

binte de sărurile minerale.

Fenilglicinatul de potasiu se obţine introducînd fenilglicinatul de fier în apă care conţine hidroxid de potasiu (0,9 moli), se agită şi se adaugă hidroxid de potasiu, astfel ca reacţia să fie slab alcalină la hîrtia de galben tiazol. Se încălzeşte la 97°C, fenilglicinatul de potasiu aflat în soluţie se filtrează la filtru presă, se spală şlamul cu apă fierbinte. Soluţia fenilglicinatului de potasiu se concentrează pînă la un conţinut de 650 gr/litru, apoi se usucă în uscător cu valţuri, sub vid de 600-700 mm la 90°C.

Amidura de sodiu se prepară într-un aparat încălzit electric la 200°C în care se introduce sodiu metalic (2,4 moli) şi un amestec uscat de hidroxid de sodiu (0,01 moli) şi hidroxid de potasiu (0,015 moli). Se barbotează azot pentru îndepărtarea aerului, se încălzeşte la 340°C şi se barbotează amoniac uscat (trecut prin coloană cu bucăţi de sodă caustică). Hidrogenul degajat este dirijat în afară şi ars. Căldura degajată în reacţie ridică temperatura la 400°C. Incetarea degajării hidrogenului şi scăderea temperaturii indică terminarea reacţiei. Prin intermediul unor conducte încălzite electric masa cu temperatura de 330°C trece în autoclavă în care se obţine indoxilul.

Obţinerea indoxilului. In autoclava încălzită electric la 130°C se introduce cu ajutorul vidului o topitură formată din hidroxid de sodiu (2,3 moli) şi hidroxid de potasiu (2,4 moli) încălzită la 300°C şi amidura de sodiu topită în cîteva reprize. Cu ajutorul şnecului în curs de 3-4 ore se introduce fenilglicinatul de potasiu în aşa fel ca temperatura să nu depăşească 200°C şi presiunea să fie sub 3 atmosfere. Se agită o oră la 180-200°C. La depăşirea presiunii de 3 atmosfere amoniacul for-

mat se lasă în coloana de absorbţie.

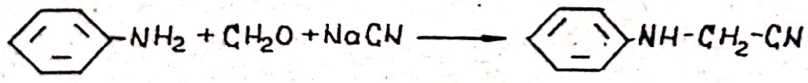
Oxidarea indoxidului

Amestecul de indoxil şi alcalii topit trece printr-un tub încălzit electric, în aparatul de oxidare, peste apă încălzită la 70°C. In soluţia de indoxil obţinută se barbotează aer pînă cînd o picătură pusă pe hîrtie de filtru lasă o aureolă care nu se mai colorează. Indigoul obţinut precipitat se filtrează şi se spală, pînă la îndepărtarea completă a alcaliilor, pasta se usucă în vacuum de 500-600 mm la temperatură de cca 110°C, apoi se macină sub formă de praf fin.

O altă metodă de obţinere a indigoului se deosebeşte prin modul de obţinere a fenilglicinatului de sodiu care mai departe se prelucrează cu amidura de sodiu ca şi la primul procedeu.

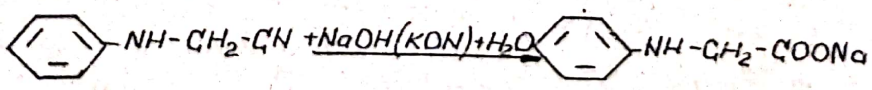
In al doilea procedeu fenilglicinatul de sodiu se prepară astfel:

Un amestec de anilină, formaldehidă, apă şi cianură de sodiu se încălzeşte în autoclavă sub presiune de bioxid de carbon, formîndu-se fenilglicinnitrilul:



Fenilglicinnitrilul

Fenilglicinnitrilul, în prezenţa soluţiilor de hidroxid de sodiu şi hidroxid de potasiu, încălzit în autoclavă formează sarea de sodiu sau potasiu a fenilglicinei:



Fenilglicinat de sodiu

Amestecul de anilină (4650 kg), formaldehidă 30% (2500 kg) şi apă (2500 l) aflat în autoclavă, la 50°C sub presiune de CO_2 la 3 atmosfere, se tratează cu soluţie de cianură de sodiu de 30% (3600 l) după care se încălzeşte la 90°C cca 30 minute. Prin diluare cu apă rece (3600 l) şi repaus se separă stratul de nitril şi anilină, care se trece în altă autoclavă şi se tratează cu hidroxid de potasiu la 100°C (735 kg), hidroxid de sodiu (525 kg) şi apă (15.000 l) timp de 1,5 ore, cînd are loc saponificarea nitrilului. Amoniacul rezultat şi o parte de anilină se îndepărtează prin destindere la 100°C timp de 3,5 ore.

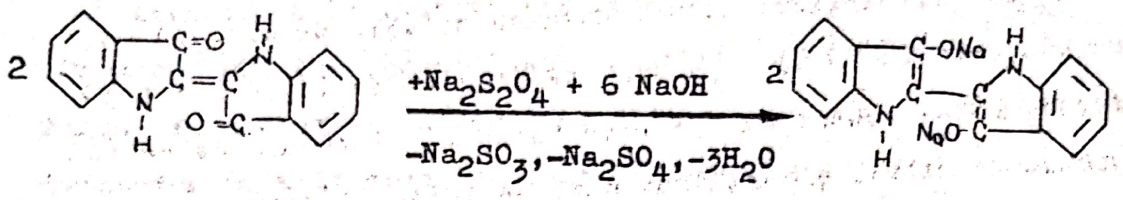
Soluţia alcalină a fenilglicinatului, cu urme de anilină nereacţionate, se răceşte, se separă de bicarbonatul format şi se extrage anilina cu benzen, într-o coloană în contracurent. Soluţia fenilglicinei eliberată de anilină se tratează cu CO_2 pînă la slaba reacţie alcalină. Bicarbonatul de sodiu precipitat se filtrează, iar soluţia se concentrează în vacum pînă la 55% şi se usucă în uscător tambur. Mai departe, se topeşte cu amidura de sodiu şi se oxidează indoxilul la indigo, la fel ca şi în primul procedeu.

Proprietăţile indigoului

Indigoul este o pulbere de culoare albastru închis. Încălzit la 290°C sublimă dînd vapori roşii. Se topeşte la 390-392°C formînd un lichid roşu. Insolubil în apă, alcool, eter, puţin solubil la cald în alcool amilic, acetonă, mai bine în cloroform şi acid acetic glacial. Se dizolvă uşor în solvenţi cu punct de fierbere ridicat: anilină, fenol, nitrobenzen, naftalină, anhidridă ftalică din care prin răcire cristalizează.

In apă se solubilizează leucoderivatul său, obţinut prin reducerea indigoului cu hidrosulfit de sodiu (ditionit) în pre-

zenţa hidroxidului de sodiu. Soluţia leucoderivatului, numită "cadă de vopsire" are culoarea galbenă:

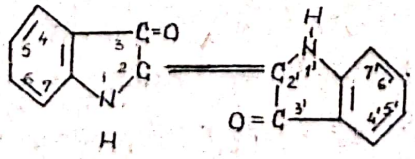


leucoderivatul solubil (galben)

Obţinerea căzii de vopsire se face amestecînd indigoul cu soluţie de NaOH, apoi la temperatura de 45°C se adaugă hidrosulfit de sodiu. Soluţia trebuie să fie clară, se aduce în baia de vospire, se diluează cu apă care conţine puţin hidrosulfit de sodiu şi hidroxid de sodiu. Fibrele celulozice se vopsesc pînă la temperatura de 40°C. La vopsirea lînii, diluarea băii se face cu amoniac deoarece hidroxidul de sodiu distruge lîna, fiind folosit numai pentru solvirea colorantului. Vopsirea lînii are loc la 50°C. Leucoderivatul colorează materialul textil în galben. Scos din baie materialul se stoarce, se expune la aer şi după oxidare apare culoarea albastră, după care se spală bine. Vopsirile obţinute pe fibrele celulozice sînt rezistente faţă de clor.

2. <u>Derivaţii indigoului</u>

Numerotarea atomilor cuprinşi în nucleele indolice se face ca în formula de mai jos:

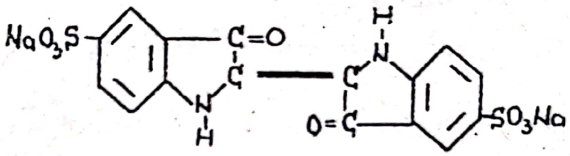


Nitrarea indigoului se realizează în mediu de anhidridă

acetică, rezultînd derivaţii indigoului, mono-, di- şi trinitrici. Grupa nitrică ocupă poziţiile 5,5' şi 7. Prin reducerea derivaţilor nitrici ai indigoului se obţin aminele respective. Nu au aplicaţii tinctoriale. Aminele indigoului sînt lipsite de rezistenţă faţă de clor.

Sulfonarea indigoului conduce la acidul 5,5' - indigodisulfonic.

Indigocarminul este sarea de sodiu a acidului 5,5'-indigodisulfonic:



A fost utilizat la vopsirea lînei în calitate de colorant acid. Nuanţa albastru-verzui dispare repede la spălat şi lumină.

Derivatii halogenaţi

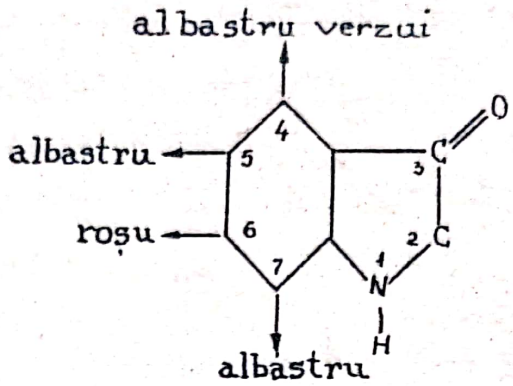
Halogenarea indigoului se face uşor, în diverşi solvenţi perfect uscaţi, acid acetic glacial, nitrobenzen sau policloruri benzenice. Derivaţii halogenaţi capătă rezistenţe sporite faţă de clor şi afinitate mai bună faţă de bumbac.

Culoarea derivaţilor halogenaţi se modifică, fiind determinată de poziţia pe care o ocupă halogenul. Halogenul din pozitiile 6,6' (p,p' faţă de grupa C=O) are un puternic efect hipsocrom iar halogenul din poziţiile 4,4' (O,O'- faţă de grupa C=O) un efect batocrom.

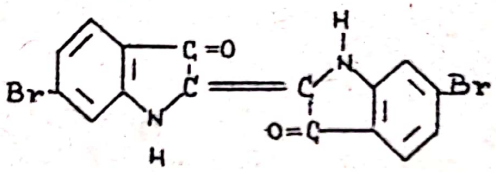
Halogenii din poziţiile 5,5' şi 7,7' (meta faţă de grupa C=O) influenţează puţin culoarea albastră iniţială a indigoului.

Efectul hipsocrom coincide cu creşterea distanţei între

grupa carbonilică şi halogen:



Purpura antică (Purpura Tiriană); 6,6'-dibromindigo



Este unul dintre cei mai vechi coloranţi, extras din moluşca Murex-Brandaris, folosit la vopsitul mantiilor împăraţilor romani. Din 12.000 moluşte Friedländer a extras 1,4 g colorant stabilindu-i structura.

Nu se obţine prin bromurarea indigoului ci prin sinteză. Nu se utilizează astăzi, fiind lipsit de rezistenţă, iar nuanţa este concurată de alţi coloranţi. Prin bromurarea indigoului în nitrobenzen se obţine Indigo RB (5,5'-dibromindigo), iar la temperatură mai ridicată se obţine: Indigo strălucitor 4 B (5,7-5',7'-tetrabromindigo) cu nuanţă mai vie decît indigoul, rezistenţă mai bună faţă de clor, lumină şi spălat. Se foloseşte la imprimarea bumbacului.

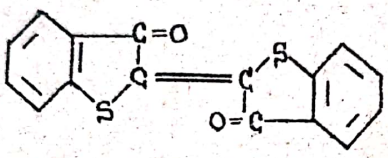
Derivaţii clorurati ai indigoului se obţin prin clorurarea cu clor gazos a indigoului sub formă de suspensie în acid acetic şi anhidridă acetică, la temperatura de 30°C, în prezenţa acetatului de sodiu.

Indigo strălucitor B (5,7-5',7'-tetraclor indigo), folosit la vopsirea și imprimarea bumbacului, mătasei și lînii. Rezistență la lumină 5-6, spălare 4, clor 3-4.

Indigo strălucitor 4 B (4,4'-diclor-5,5'-dibromindigo). Are nuanța mai verde decît coloranții precedenți.

Tioindigoul

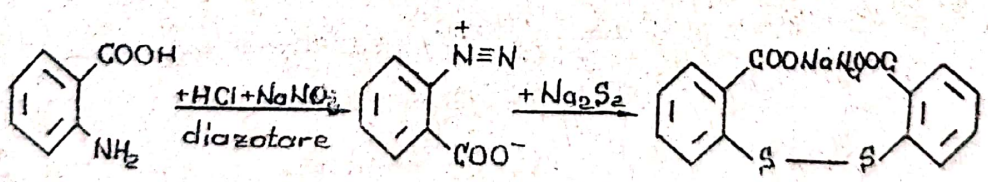
Tioindigoul este un colorant roșu sintetizat de Friedländer în 1906:



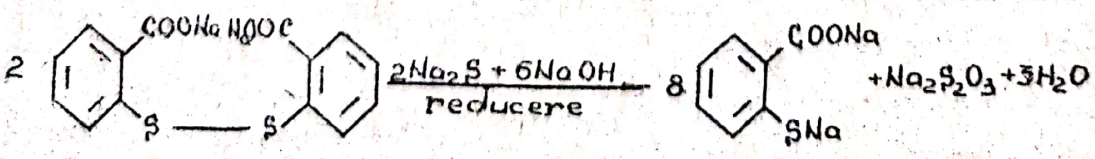
Tioindigoul vopsește fibrele celulozice în roșu vișiniu din cadă galbenă.

Pentru obținerea coloranților tioindigoizi există mai multe metode, generale, după natura substanței de plecare: acizi o-aminici, sulfocloruri aromatice sau de la amine supuse reacției lui Herz.

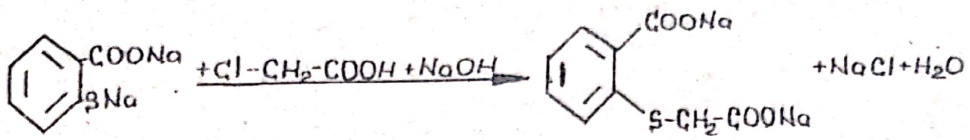
a) Plecînd de la acidul antranilic, tioindigoul se obține după următoarea schemă:



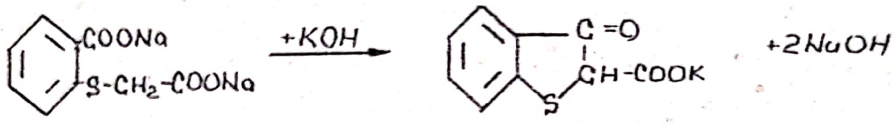
acid antranilic — Sare de diazoniu internă — sare disodică a acidului ditiosalicilic



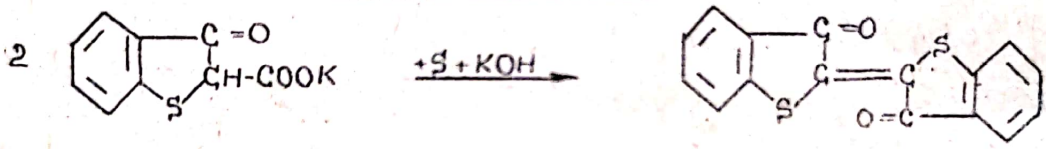
ditiosalicilat de sodiu



acidul feniltiogliool-
ortocarbonic(sare sodică)



sare potasică a acidului
tioindoxilcarbonic



tioindigo

Diazotarea acidului antranilic. Acidul antranilic (1 mol) în soluţie slab alcalină se diazotează la 5°C cu o soluţie de nitrit (1,02 moli) şi acid clorhidric (3 moli). Ditiosalicilatul de sodiu se obţine introducînd soluţia diazoderivatului într-o soluţie de bisulfură de sodiu Na_2S_2, obţinută dizolvînd sulf (0,7 moli) într-o soluţie de sulfură de sodiu (0,6 moli) la temperatura de 90°C, la care se adaugă soluţie de hidroxid de sodiu (1,2 moli). Dacă în aureola unei probe picurate pe hîrtie de filtru, la tratare cu soluţie alcalină de β -naftol nu apare culoare înseamnă că diazoderivatul s-a transformat în ditiosalicilat de sodiu.

Tiosalicilatul de sodiu se obţine reducînd ditiosalicilatul a cărui soluţie se introduce într-o soluţie formată din

sulfură de sodiu (0,35 moli) şi hidroxid de sodiu (1,25 moli) la 90°C.

O probă acidulată, filtrată şi spălată cu apă, dacă lasă un reziduu insolubil în alcool etilic arată prezenţa acidului ditiosalicilic neredus.

După reducere sulfura de sodiu precipită la tratare cu sulfat de fier, se răceşte la 60°C şi se filtrează.

Acidul feniltioglicolortocarbonic (sare disodică) se face condensînd acidul tiosalicilic cu acidul monocloracetic în mediu slab reducător.

In soluţia acidului tiosalicilic obţinută la filtrare se introduce puţin hidrosulfit de sodiu (0,02 moli), o soluţie de hidroxid de sodiu (1,2 moli), se răceşte la 40°C şi se adaugă acid monocloracetic (1,2 moli).

Sarea de sodiu a acidului feniltioglicolortocarbonic ca soluţie se introduce peste acid clorhidric (1 mol), se depune liber, se filtrează.

Acidul tioindoxilcarbonic se face prin topire alcalină cu hidroxid de sodiu (4,5 moli) şi KOH (4,5 moli), apă (110 l) amestec încălzit la 160°C, în care se introduce în porţiuni mici acidul fenil-tioglicolcarbonic obţinut mai sus, se încălzeşte la 170°C, apoi topitura se introduce în apă. In soluţia sării acidului tioindoxilcarbonic se introduce acid sulfuric în aşa fel încît să rămînă alcalii (3 moli), faţă de 1 mol acid tioindoxil carbonic.

Obţinerea tioindigoului se face prin oxidarea acidului tioindoxilcarbonic cu sulf.

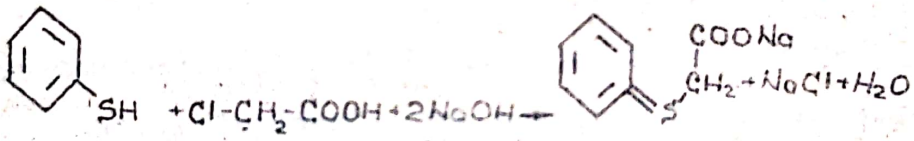
In aparat se introduce sulf măcinat (2,8 moli) şi acid tioindoxilcarbonic (1 mol) se încălzeşte la 95°C. Colorantul depus după răcire se filtrează şi se spală cu apă. Pentru purificare se tratează cu soluţie de bisulfit de sodiu la 90°C,

care solubilizează impurităţile, se filtrează, se spală cu apă fierbinte, se usucă şi se macină.

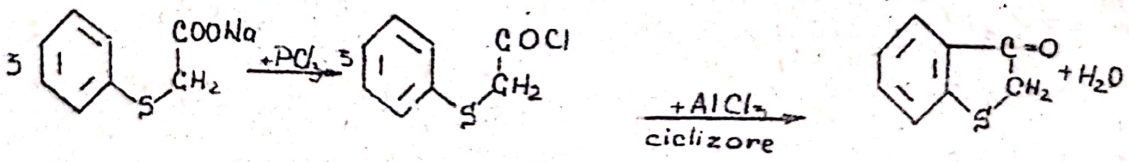
Tioindigoul, ca şi alţi coloranţi tioindigoizi se reduc uşor fără a necesita mediu alcalin, făcîndu-i apţi a vopsi fibrele de lînă, fapt care le măreşte importanţa.

b) Tioindigoul se prepară şi din benzensulfoclorură, după schema:

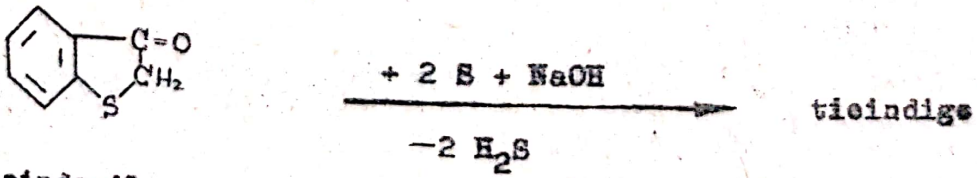
benzensulfoclorură **tiofenol**



acid cloracetic **acid feniltioglicolic**



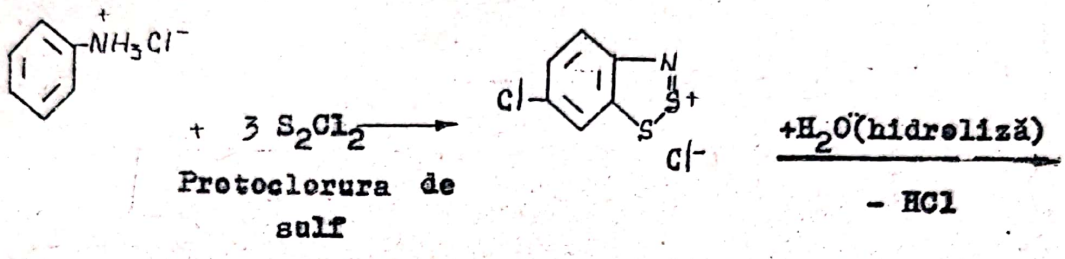
feniltioglicol-clorura **tioindoxil**



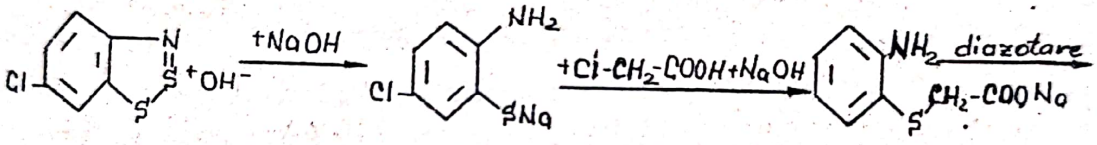
tioindoxil

c) Metoda Herz duce la obţinerea 6,6'-diclortioindigo

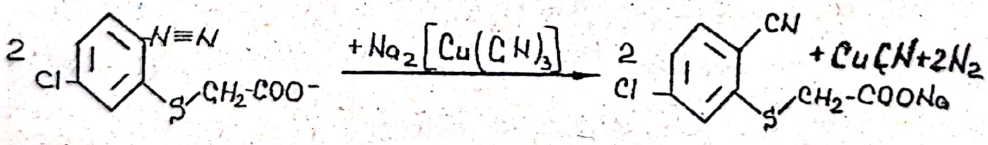
(Roz Ciba B). Se pleacă de la clorhidratul de anilină care se tratează cu protocloruă de sulf în mediu de acid acetic glacial, reacţiile de formare a colorantului sînt date în schema de mai jos:



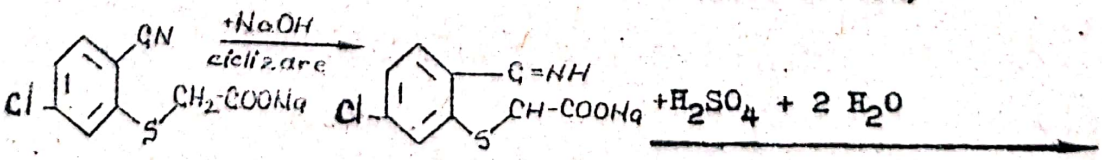
Protoclorura de sulf

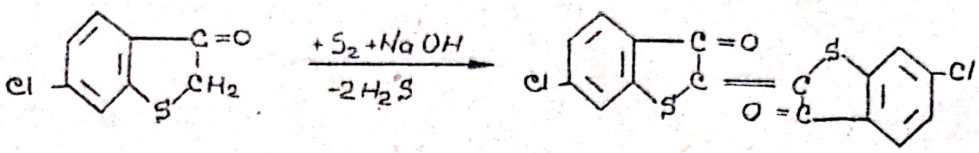


5-clor-2-aminobenzen-mercaptan



acid 5-clor-cian-benzentioglicolic (sare sodică)





6-clortioindoxil Roz Ciba B(6,6'-diclortioindigo)

3. Derivaţii tioindigoului

Derivaţii halogenaţi ai tioindigoului se pot obţine prin clorurarea sau bromurarea directă a tioindigoului în mediu de nitrobenzen. In colorantul Roz Ciba B (6,6'-diclortioindigo)clorul apare în molecula unui intermediar care participă la sinteză, încît colorantul apare final clorurat. Majoritatea derivaţilor substituiţi ai tioindigoului se obţin plecînd de la componente mai simple, care posedă substituienţi şi îi păstrează şi în produsul finit. Prezenţa substituienţilor în coloranţii tioindigoizi provoacă o varietate de culori şi mai pronunţată decît în coloranţii indigoizi.

Culoarea depinde de natura substituienţilor şi de poziţia pe care o ocupă. Ca şi la derivaţii substituiţi ai indigoului, deplasarea hipsocromă are loc odată cu creşterea distanţei între grupa carbonilică şi substituientul prezent în restul benzenic. Aceasta se vede din schema de mai jos:

grupa etoxilică-OC_2H_5 { în poziţiile 5,5'-(m-faţă de C=O)albastru; în poziţiile 6,6'-(p-faţă de C=O)portocaliu

grupa tioetilică-SC_2H_5 { în poziţiile 5,5-(m-)——→negru-verzui; în poziţiile 6,6- (p-)——→roşu

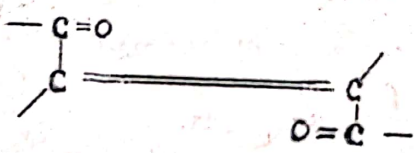
în grupa aminică $-NH_2$ { în poziţiile 5,5' şi 7,7' (m-) gri-verzui
în poziţiile 6,6' -(p) ——→ brun-gălbui

grupa CH_3 în (7,7'-) şi clor (5,5') ——→ roşu-violet

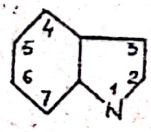
grupa CH_3 în (4,4'-) şi clor (6,6') ——→ roz

4. Clasificarea colorantilor indigoizi

Din descrierea indigoului albastru şi a tioindigoului, cît şi a unor derivaţi ai acestora se constată că la toţi coloranţii indigoizi se păstrează aceeaşi grupă cromoforă, modificîndu-se alte elemente:

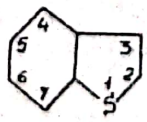


structurale. Astfel, coloranţii indigoizi sînt derivaţi de indol (I)



I

iar coloranţii tioindigoizi sînt derivaţi de tionaften (II).



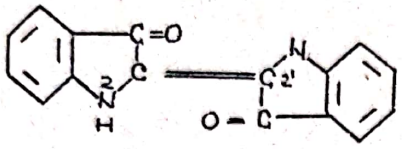
II

După poziţiile în care se unesc nucleele heterocicliee se deosebesc două clase:

I. Coloranţii indigoizi simetrici în care nucleele hetero-

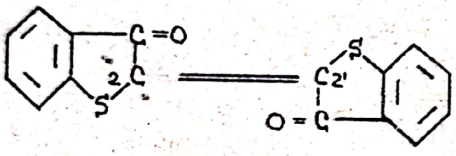
ciclice sînt unite prin pozițiile 2,2', cărora le corespund trei tipuri:

a) derivați 2,2'-bis-indolindigo:



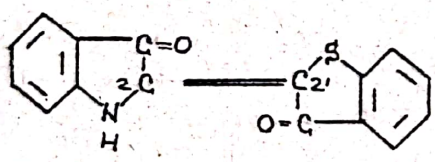
indigo

b) derivați 2,2'-bis-tionaftenindigo



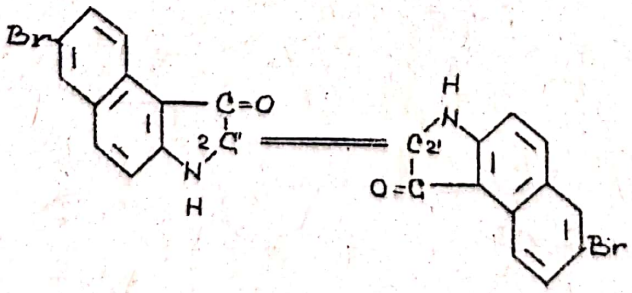
tioindigo

c) derivați 2-indol-2'-tionaftonindigo



Violet Ciba B

Nucleul benzenic poate fi înlocuit cu alt nucleu aromatic (atît în coloranții simetrici, cît și în cei asimetrici):

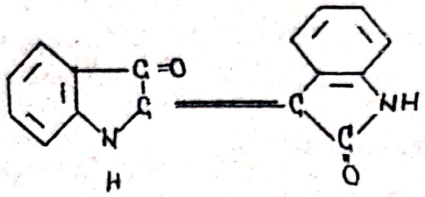


Verde Ciba G

II. <u>Coloranții indigoizi asimetrici</u> au nucleele heterociclice unite prin pozițiile 2,3', cărora le corespund două ti-

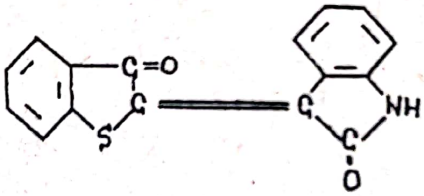
puri.

a) derivaţi cu două resturi de indol (2,3'-bis-indolindigo)



Indirubin

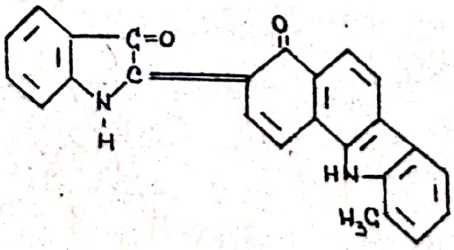
b) derivaţi cu un rest tionaftan legat în poziţia 2 de un rest indolic în poziţia 3' (2-tionaften-3'-indol):



Ecarlat tioindigo R

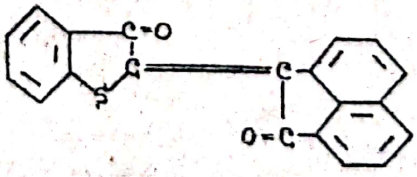
III. <u>Coloranţi indigoizi</u> în care unul din nucleele heterociclice este indolic sau tionaftenic, iar al doilea poate fi alt derivat aromatic sau heterociclic oxi- sau hidroxilat.

a) Coloranţi cu rest de indol



Negru indantren B pentru imprimare

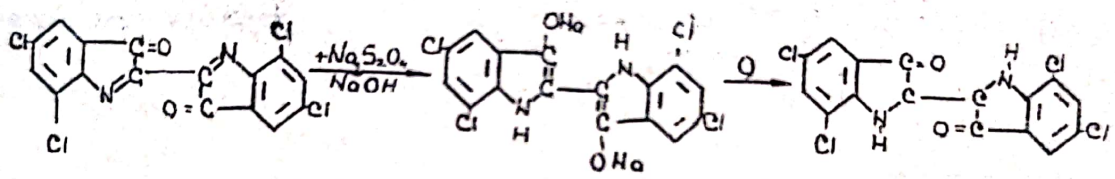
b) Coloranţi cu rest de tionaften:



Ecarlat Ciba G(2-tionaften -2'-acenaftenindigo)

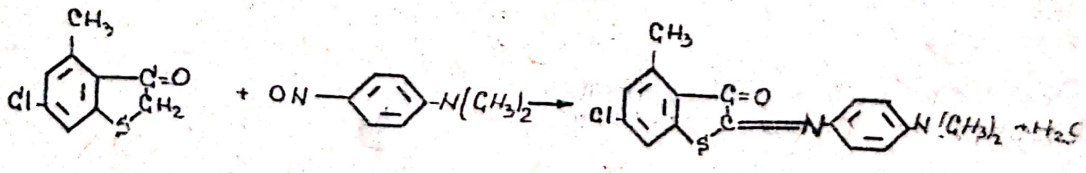
5. Scheme de obținere a diverși coloranți derivați de indigo și tioindigo simetrici sau asimetrici

Indigo strălucitor B (5, 7, 5', 7'-tetraclorindigo). Prin clorurarea directă a indigoului în mediu de acid acetic în prezența anhidridei ftalice și acetatului de sodiu, alături de tetraclorindigo ca rezultat al oxidării, se obține și dehidrotetraclorindigo. Acesta prin reducerea cu hidrosulfit de sodiu, în prezența hidroxidului de sodiu se transformă în leucoderivatul tetracolrindigoului care prin oxidare cu oxigen din aer trece în 5, 7, 5', 7'-tetraclorindigo:



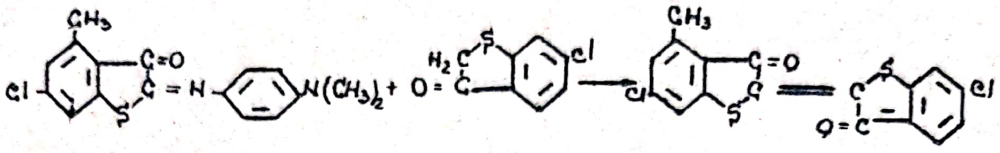
dehidrotetraclorindigo — leucoderivatul tetraclorindigoului — indigo strălucitor B

Tioindigo roz pentru imprimerie. Se obține prin condensarea 4-metil-6-clor-tioindoxilului cu p-nitrozodimetilanilină care duce la intermediarul 6-clor-4-metil-tioisatin-4'-dimetilamino-2-anil.



4-metil-6-clor tioindoxil — p-nitrozodimetil-anilina — 6-clor-4-metiltioisatin-4'-dimetilamino-2-anil.

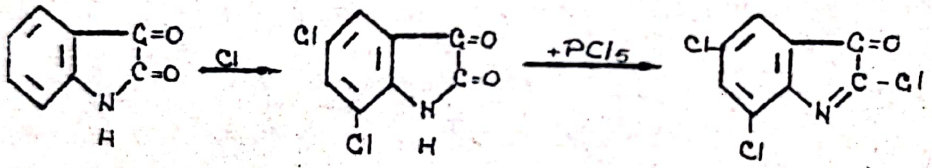
Produsul obţinut se condensează cu 6-clortioisatină:



6-clortioisatină Tioindigo roz pentru imprimerie

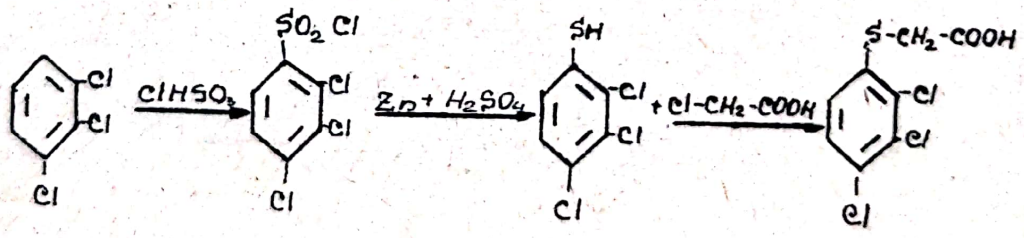
Tioindigo violet 2A

Isatina se clorurează în acid acetic, apoi se tratează cu PCl_5:



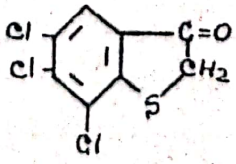
5,7-diclorisatina 5,7-diclorisatina-2-clorură (1)

Se prepară apoi 5,6,7-triclorindoxilul plecînd de la 1,2,3-triclorbenzen:



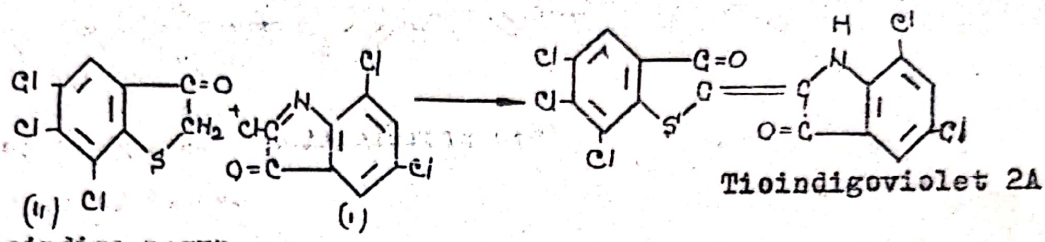
2,3,4-triclorbenzen 2,3,4-triclo sulfoclorură tiofenol acid 2,3,4-triclorbenzentioglicolic

ciclizare în prezenţa HSO_3Cl



5,6,7-triclortioindoxil (II)

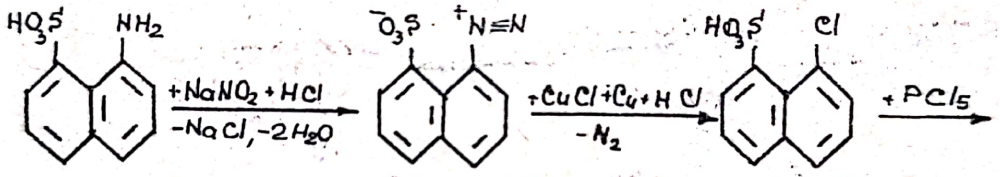
Prin condensarea produşilor (I) şi (II) în clorbenzen la încălzire se obţine colorantul:



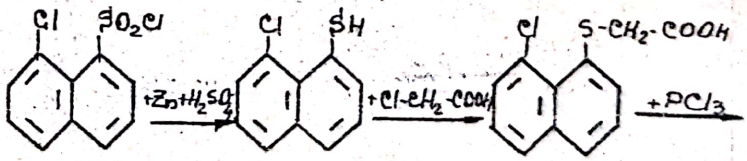
(II) (I) Tioindigoviolet 2A

Tioindigo negru

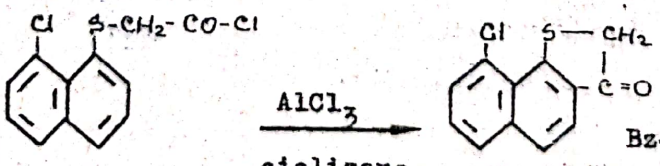
Acidul 1-naftilamino-8-sulfonic (acid-Peri) se diazotează, apoi se înlocuieşte grupa diazo- cu clor:



acid-Peri — ac.1.diazonaftalin-8-sulfonic — acid-1-clornaftalin-8-sulfonic

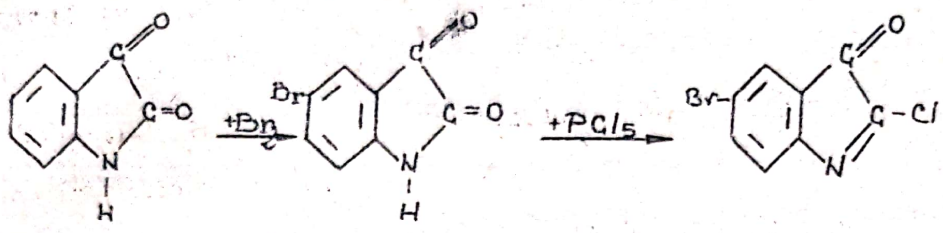


1-clornaftalin-8-sulfo-clorură — ac.1-clornaftalin-8-tioglicolic



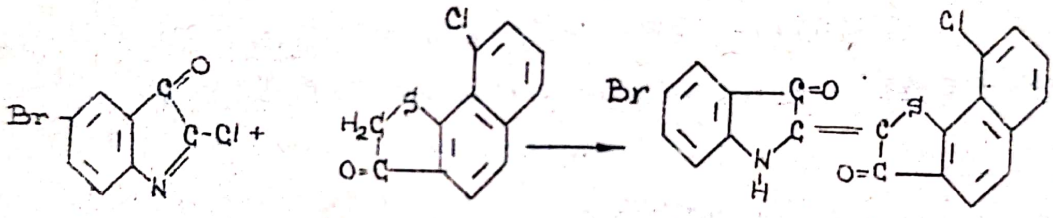
(I) Bz-1-clor-5,6-benzo tioindoxil (I)

Separat se prepară 5-bromoisatin 2-clorură (II):



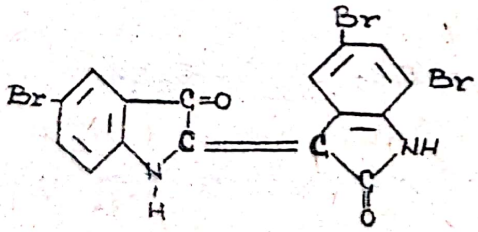
isatina 5-bromoisatina 5-bromoisatin-2-clorură (II)

Condensarea intermediarilor (I) şi (II)

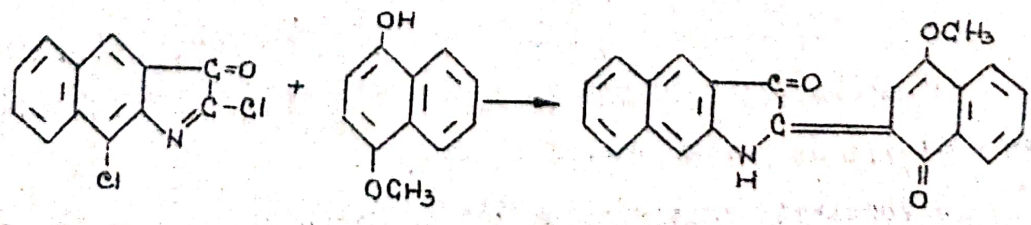


II I Tioindigo negru

Helindon heliotrop se obţine prin tetrabromurarea indirubinei:



Verde Helindon B se obţine prin condensarea 7-clor-5,6-benzoisatin-2-clorura cu 1-hidroxi-4-metoxinaftalina:



Se foloseşte la vopsirea lînei şi mătasei. Verde Helindon B

XVIII. COLORANTI ANTRACHINONICI

Chimia coloranţilor antrachinonici s-a dezvoltat foarte repede, începînd din anul 1868 cînd Graebe şi Lieberman au determinat structura colorantului natural Alizarina (1,2-dihidroxiantrachinona) sintetizînd-o plecînd de la antrachinonă. Au urmat apoi sinteze ale derivaţilor de alizarină, polihidroxiantrachinone, aminoantrachinone şi acizii sulfonici ai acestor derivaţi. Prin condensări şi diverse tipuri de ciclizări nucleului antrachinonic i s-au alăturat şi alte nuclee heterociclice care stau la baza caracterizării unor clase de coloranţi dintre cei mai valoroşi.

Din punct de vedere aplicativ coloranţii antrachinonici se împart în diferite clase, coloranţi antrachinonici:

- de dispersie;
- cationici;
- cu mordanţi;
- acizi;
- de cadă

1. Coloranţi antrachinonici de dispersie

Coloranţii antrachinonici de dispersie cuprind o serie de coloranţi cu nuanţe albastre, verzi şi roşii, greu de găsit în seria coloranţilor de dispersie azoici.

Se utilizează la vopsirea fibrelor acetilocelulozice şi a fibrelor sintetice. Sub acest aspect general coloranţii antrachinonici de dispersie posedă anumite caracteristici.

- Nu sînt ionizabili, fapt ce limitează utilizarea lor;
- Coloranţii care conţin grupe capabile de a forma săruri dau vopisiri cu intensităţi mediocre;
- Vopsirile multor coloranţi de dispersie se decolorează

sub acţiunea fumului industrial. Fibrele acetilceluzozice absorb oxidul de azot din gazele de ardere, acesta în contact cu colorantul îi schimbă culoarea. Sensibili la gazele de ardere se dovedesc coloranţii de dispersie care conţin grupe aminice primare sau alchilaminice secundare.

Oxidul de azot din gazele industriale poate acţiona ca agent electrofil asupra azotului din grupa aminică sau alchilaminică care posedă densitate electronică excedentară, dînd reacţie de diazotare, nitrozare sau oxidare. Indiferent care din aceste reacţii are loc nuanţa colorantului suferă o schimbare.

Rezistenţa faţă de fumul industrial se remediază în parte introducînd în grupa aminică un rest de aril care scade bazicitatea grupei aminice prin angajarea perechii de eletroni p ai atomului de azot în conjugare cu electronii π din restul aril, conjugare p- π -

Scăderea densităţii electronice de la grupa aminică, respectiv creşterea rezistenţei faţă de gazele de ardere se face şi prin introducerea în poziţia β a unor substituienţi electronoacceptori (CF_3, $-CONH_2$, $-CN$, $-NO_2$).

Coloranţi de dispersie aminoantrachinonici cu grupe hidrofile

Dispersia coloranţilor aminoantrachinonici este uşurată de prezenţa grupelor hidrofile, iar menţinerea formei disperse se face agăugînd un agent de dispersie, ulei de ricin sulfonat, săpun ş.a.

Grupele hidrofile cele mai frecvente sînt grupele $-OH$, $-NH_2$, $-NH-Alc$, $NH-C_6H_5$, $-NH-COCH_3$ şi grupa hidroxietilaminică $-NH-CH_2-CH_2-OH$ toate în poziţia alfa precum şi grupele $-OCH_3$, $-CONH_2$ în poziţiile β .

Nu se admit grupele $-SO_3H$ şi COOH legate direct de nucleul antrachinonic deoarece acestea împiedică dizolvarea coloranţului în mătasea acetat.

Dintre grupele hidrofile care posedă acţiune dispersantă cea mai eficace se dovedeşte grupa β-hidroxietilică $-CH_2-CH_2-OH$. Legarea grupei hidroxietilice de nucleul antrachinonic se poate face prin resturi de grupă aminică, p-fenilendiaminică sau atomi de oxigen sulf şi altele.

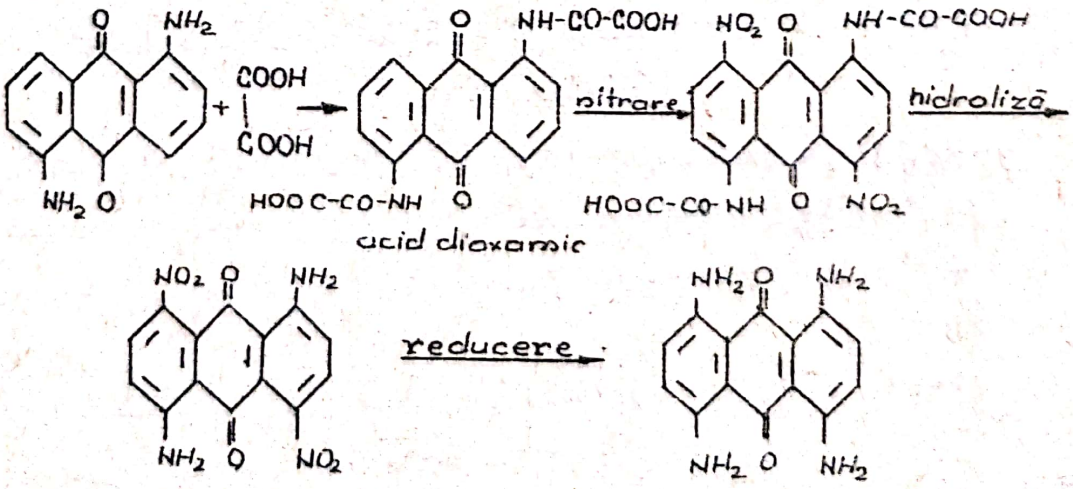
Agenţii hidroxietilării adecvaţi sînt: monoetanolamina, etilenclorhidrina şi uneori etilenoxidul.

Toţi derivaţii aminici ai antrachinonei pot vopsi mătasea acetat dar importanţă practică au păstrat numai unii derivaţi.

1-Aminoantrachinona însăşi, în prezenţa unei agent de dispersie vopseşte mătasea acetat în galben.

Violet Celiton roz HN (1,4-diaminoantrachinona) vopseşte mătasea acetat în violet. Ambii coloranţi sînt foarte sensibili la fumul industrial.

Albastru Celiton Extra (1, 4, 5, 8-tetraaminoantrachinona) se obţine din 1,5-diaminoantrachinona după schema:



Albastru Celiton Extra

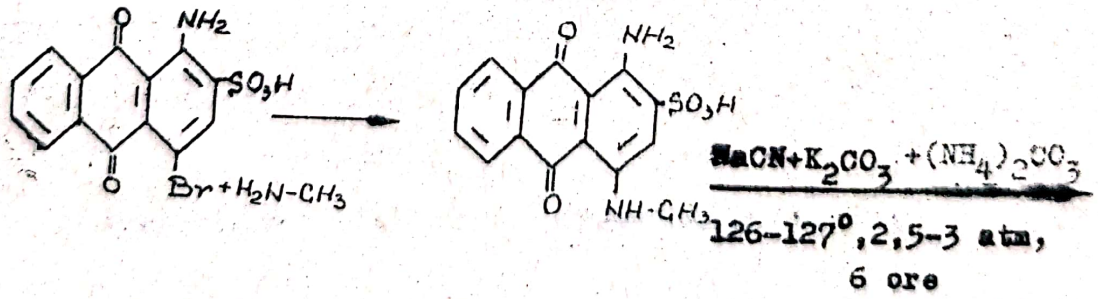
1,5-Diaminoantrachinona topită cu acid oxalic dă acidul dioxamic.Acidul dioxamic(530 kg)se dinitrează în soluţie de acid sulfuric monohidrat la 5°C. Dinitroderivatul separat se introduce în apă (4000 l). Se adaugă soluţie de hidroxid de sodiu de 35% (180 kg), se încălzeşte la 70°C. Se eliberează grupele aminice din forma dioxamică rezultînd o suspensie care se tratează cu sulfură de sodiu de 60% (350 kg) la 98-100°C, timp de 2 ore. Se obţine 1,4,5,8-tetraminoantrachinona.Randament 71%. Rezistenţa la gazele industriale, 2 pe mătasea acetat, 5 pe nylon, 4 la lumină. Prin metilarea grupei aminice creşte afinitatea faţă de fibră:

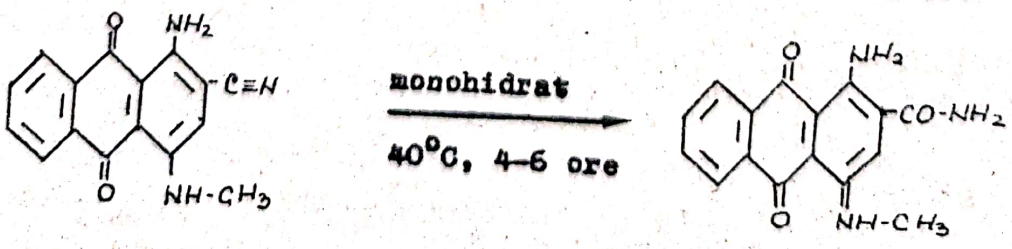
Oranj Celiton (1-N-metilaminoantrachinona) are rezistenţă la gaze industriale 5, lumină 5.

Albastru Celiton rezistent B (1,4-bis-metilaminoantrachinonă), rezistenţa la lumină 5.

Introducerea grupelor $-OCH_3$, $-CONH_2$ ş.a., în nucleul antrachinonic duce la creşterea dispersabilităţii, afinităţii faţă de fibră şi a rezistenţei vopsirilor faţă de gazele industriale:

Albastru Celiton FFB se obţine din acidul bromaminic după scheme:



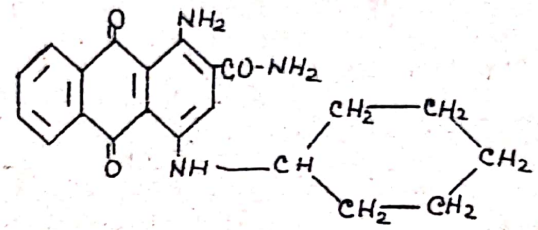


Albastru Celiton FFB

Are bună rezistenţă faţă de gazele industriale.

Creşterea considerabilă a rezistenţei la lumină şi la fumul industrial se obţine înlocuind grupa metilică în colorantul de mai sus cu grupa hexilaminică.

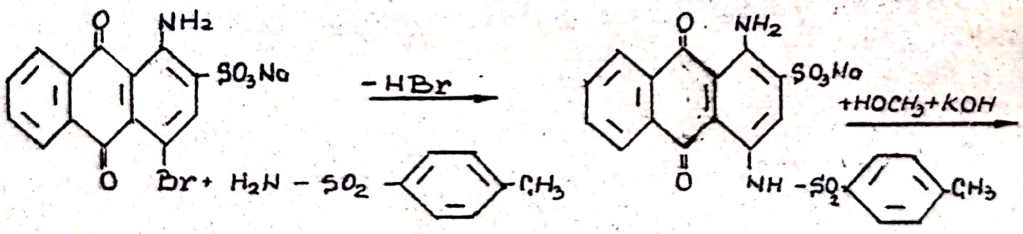
Albastru Celiton rezistent FFG



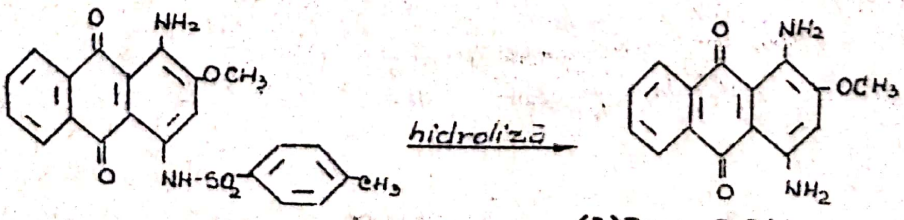
Rezistenţă la fum industrial 4, la lumină 8.

Introducerea grupei $-OCH_3$ în poziţia β se face plecând de la acidul bromaminic.

Roşu Celiton rezistent LF_3B (1,4-diamino-2-metoxiantrachinona) (1) se obţine după schema:



p-toluensulfonamidă acid sulfamidic

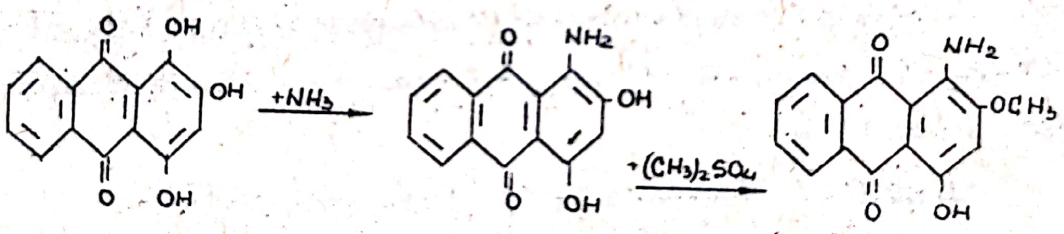


(1)Roşu Celiton rezistent F_3B

Condensarea acidului bromaminic cu p-toluensulfoclorura are loc în mediu apos la 100°C în prezenţa acetatului de sodiu, a cantităţii mici de sulfat de cupru timp de 4 ore. Acidul sulfamidic după răcire se filtrează. Randament 90%. Acidul sulfamidic obţinut se încălzeşte mai departe cu un amestec echimolecular de alcool metilic şi hidroxid de potasiu la 80°C cca 2 ore, se diluează cu apă şi se filtrează.

Hidroliza grupei sulfamidice se face cu acid sulfuric de 96%, la temperatură de 40-50°C, timp de 1 oră, apoi se toarnă în apă cu gheaţă şi se filtrează.

Roz Celiton rezistent RF (1-amino-2-metoxi-4-hidroxiantrachinona) (II) se obţine plecînd de la 1,2,4-trihidroxiantrachinona (purpurina) prin amonoliza grupei hidroxilice din poziţia 1 şi eterificarea celei din poziţia 2 cu metil-sulfat:



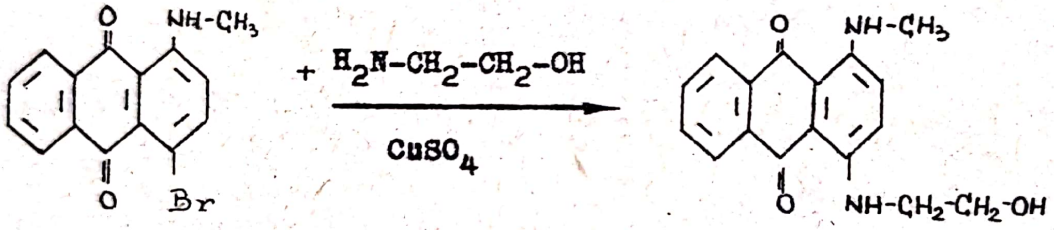
(II) Roz Celiton rezistent RF

Dacă în colorantul (II) grupa hidroxilică este supusă amonolizei se obţine colorantul (I).

Se admite că şi coloranţii de dispersie în foarte mică cantitate se dizolvă în apă. Din soluţie se fixează pe fibră, permiţînd unei alte cantităţi de colorant din forma dispersă să treacă în soluţie. Această solvire limitată este mai pronunţată la coloranţii care au în moleculă una sau două grupări hidroxietilice substituite la gruparea aminică legată de nucleul antrachinonic sau, cum s-a menţionat mai sus, grupa hidroxietili-

că poate fi legată de nucleu şi prin intermediul alter grupări, sau atomi existînd pentru hidroxietilare mai multe căi.

Albastru Celiton roz FFR se obţine sub acţiunea monoetanolaminii asupra 1-metilamino-4-bromantrachinonei, în prezenţa sulfatului de cupru în mediu de o-diclorbenzen încălzit la temperatură de 115-120°C timp de 3 ore după care se încălzeşte cu o nouă cantitate de o-diclorbenzen la 115°C o oră. Prin răcire colorantul cristalizează.

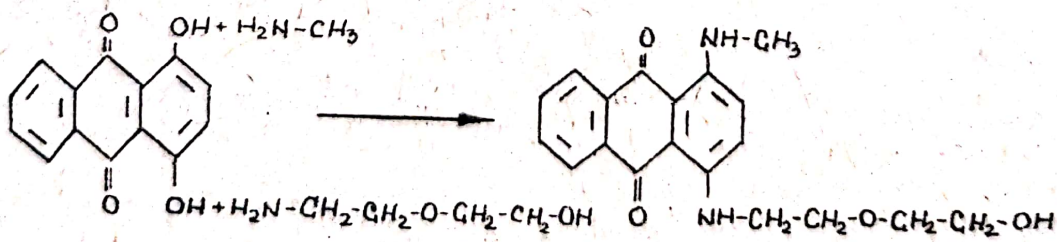


1-metilamino-4-brom-antrachinonă

Albastru Celiton rezistent FFR

Inlocuind monoetanolamina cu aminodiglicol($H_2N-CH_2-CH_2-O-CH_2CH_2-OH$) dispersia colorantului este mult uşurată tinzînd spre solubilizare.

Albastru Celiton roz FW se obţine după schema:

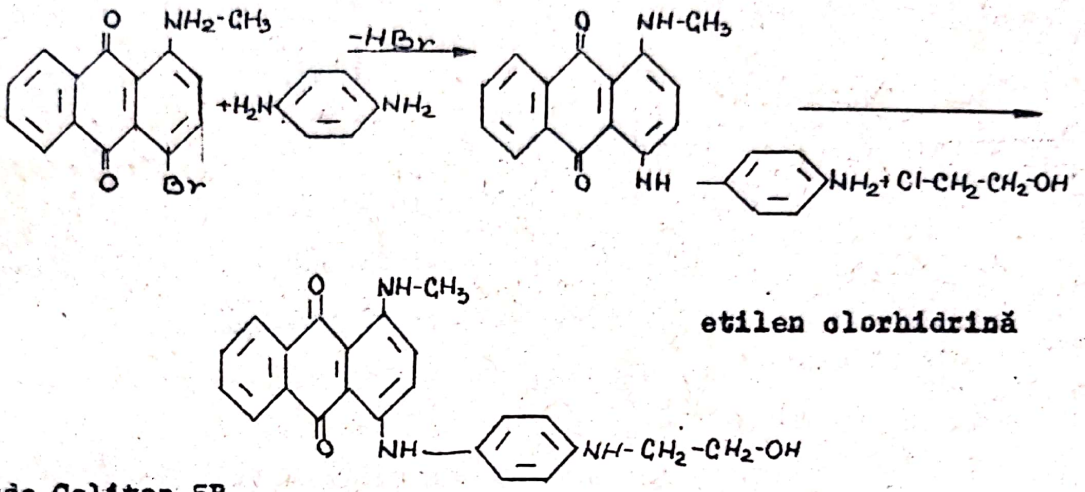


Chinizarină

Albastru Celiton FW

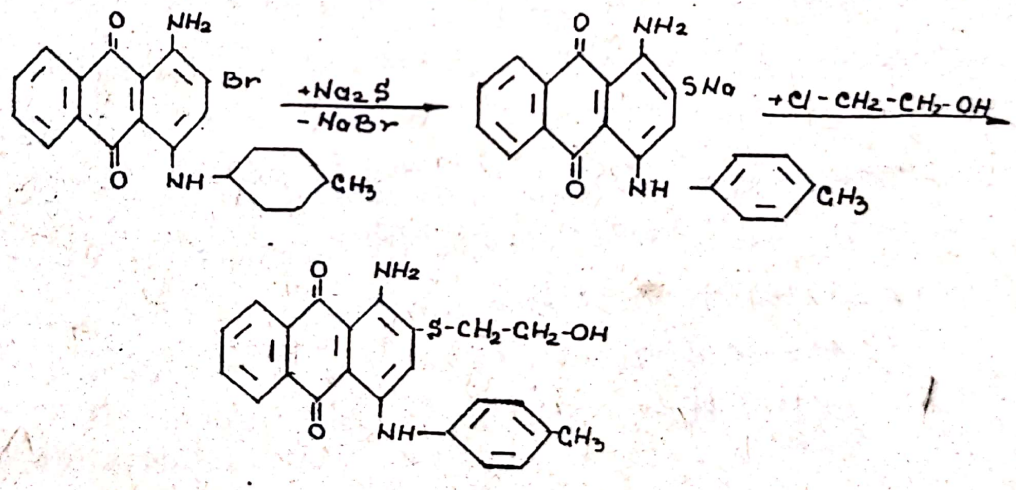
Verde Celiton 5B are grupa hidroxietilică legată prin rest p-fenilendiaminic. Hidroxietilarea se face cu etilen cler-

hidrină după schema:



Verde Celiton 5B

Legarea grupei hidroxietilice prin intermediul atomului de sulf se face după schema:



Colorant albastru

In unele cazuri țesăturile dense de mătase acetat nu pot fi vopsite cu coloranți de dispersie obișnuiți. Intreprinderea I.C.I. a lansat o serie de coloranți Solacet care sînt solubili. Pentru a vopsi mătasea acetat grupele solubilizante trebuie să fie legate de lanțurile laterale ale moleculei și nu de nucleul aromatic.

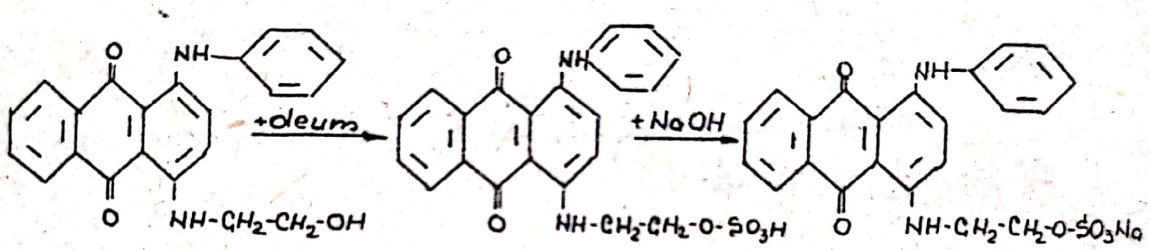
In scopul solubilizării s-au introdus în molecula coloranţilor grupele solubilizante: - ester sulfuric -O—SO_3H

- sulfonamidică $-SO_2-NH_2$

- carboxilică -COOH

Coloranţii Solacet vopsesc şi fibrele poliamidice în nuanţe diferite de cele obţinute pe acetilceluloză.

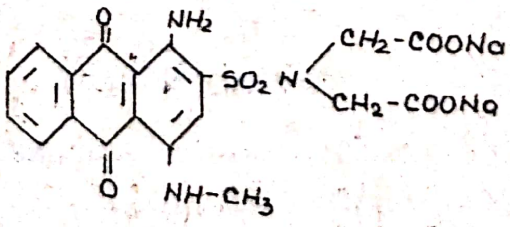
Introducerea grupei ester sulfurice se face prin acţiunea oleumului sau acidului clorsulfonic asupra unui derivat etanolaminic:



Sarea colorantului uşor solubil

Dacă grupa sulfonică este grefată pe nucleul antrachinonic colorantul acid nu poate avea afinitate faţă de fibra acetilcelulozică decît prin transformare în grupă sulfonamidică.

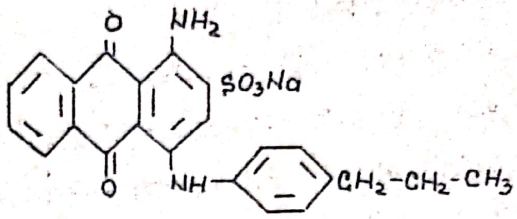
Colorantul albastru (I) se dizolvă uşor ca sare de sodiu datorită prezenţei a două grupe carboxilice:



(I)

Coloranţii care au grupă sulfonică legată de nucleu pot fi folosiţi la vopsirea mătasei acetat dacă în nucleul fenilic se află substituit un radical hidrocarbonat saturat (C_3-C_6),

de exemplu n-butil care are caracter hidrofob puternic:



Elaborarea sintezelor coloranţilor de dispersie trebuie să ţină seama de asigurarea unui echilibru între gradul de solubilizare şi afinitatea faţă de fibră a colorantului.

2. Coloranţi antrachinonici cationici

In clasificarea tinctorială sub numele de coloranţi cationici se grupează coloranţi din clase cu structuri diferite. Coloranţii bazici sau cationici clasici sînt vechii coloranţi bazici din clasa trifenilmetanului sau din seria coloranţilor bazici azoici care conţin grupe aminice primare, secundare sau terţiare. Deoarece coloranţii bazici vopsesc fibrele poliacrilonitrilice (Melana, Orlon, Dralon etc.) în culori rezistente, iar gradul de solubilizare şi afinitate faţă de fibre creşte cu creşterea bazicităţii acestor coloranţi în ordinea $-NH_2$ $<-NHAlc < -\overset{+}{N}(Alc)_3$, în final s-a dat numele de coloranţi cationici acelor coloranţi din clase diferite care posedă în moleculă o grupă cuaternară de amoniu, capabili de a forma săruri solubile în apă în condiţiile vopsirii, la pH≠4.

Dezvoltarea industriei fibrelor poliacrilonitrice a făcut să crească necesarul de coloranţi cationici, într-un mod surprinzător de vast, atît în seria azoică cît şi (mai redus) în seria antrachinonică.

In molecula coloranţilor cationici nu trebuie să existe grupele acide $-SO_3H$, $-COOH$, care formează săruri interne cu

azotul cuaternar, micşorînd solubilitatea şi anihilînd caracterul de colorant cationic.

Obţinerea coloranţilor antrachinonici cationici se face plecînd cel mai bine de la coloranţi antrachinonici de dispersie rezistenţi la lumină. Substituientul bazic de amoniu cuaternar se introduce prin intermediul unui lanţ de grupe metilenice $-(CH_2)_n-$, care la rîndul său nu se leagă direct de nucleul antrachinonic ci prin una din grupele:

$$-\overset{|}{\underset{H}{N}}-,\quad -\overset{|}{\underset{H}{N}}-\overset{\|}{C}-,\quad -\overset{\|}{C}-\overset{|}{\underset{O\ H}{N}}-,\quad -O-,-S-,\quad -\overset{O}{\overset{\|}{\underset{O}{S}}}- \text{ etc.}$$

Asemenea grupări au legături sigma continui ce împiedică conjugarea substituientului cationic cu sistemul cromofor avînd ca rezultat păstrarea culorii iniţiale a colorantului. Lanţul interpus între cromofor şi cation poate proveni de la:

ω - dialchilamino-alchilamine $H_2N-(CH_2)_n-N(Alc)_2$

ω - dialchilaminoalcooli $HO-(CH_2)_n-N(Alc)_2$ sau

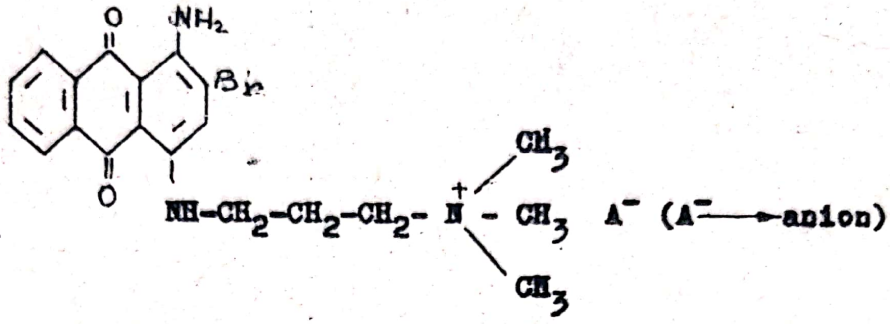
cloracil-alchilclorură $Cl-CO-(CH_2)_n-Cl$

Cuaternizarea atomului de azot se face cu agenţi de alchilare obişnuiţi dimetilsulfat, halogenuri alchilice, uneori şi cu esteri alchilici ai acizilor sulfonici aromatici.

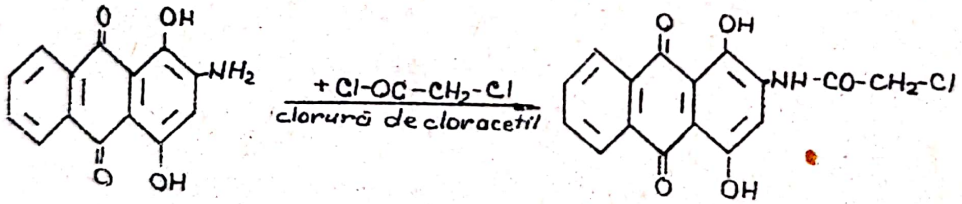
In colorantul antrachinonic iniţial trebuie să existe anumiţi substituienţi (halogen: $-NH_2$, $-SH$, $-CONH_2$, $-SO_2NH_2$) capabili să reacţioneze cu aminele, alcoolii sau clorurile acide ş.a. de tipul celor indicate mai sus.

Colorant albastru, cu lanţul cationic legat prin grupa NH care substituie halogenul,

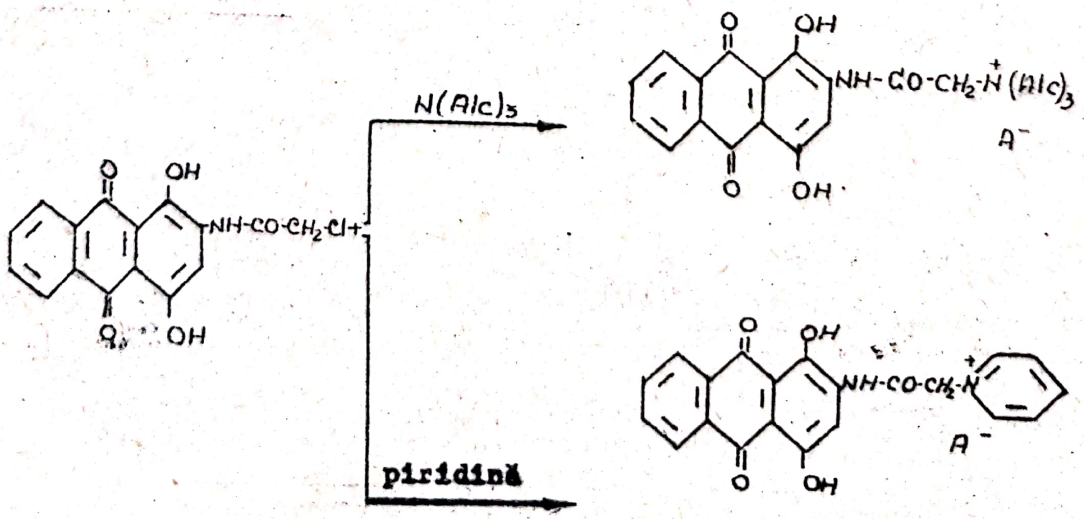
se obţine prin condensarea în mediu de piridină a 1-amino-2,4-dibromantrochinonă cu N,N,N-trimetil-1,3-propandiamina.



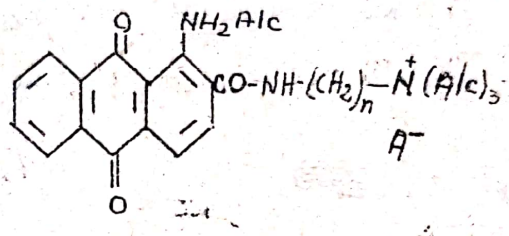
Coloranţii în care lanţul cationic este legat prin grupa -NH-CO- se obţin plecînd de la aminoantrachinonă, care în prima fază reacţionează cu cloracil-alchilclorură, iar în continuare se înlocuieşte clorul de la atomul de carbon primar printr-un atom de azot cuaternar provenit fie de la trialchilamină fie de la piridină:



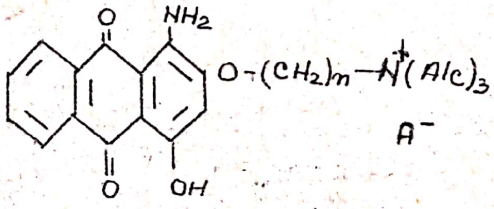
2-aminochinizarină



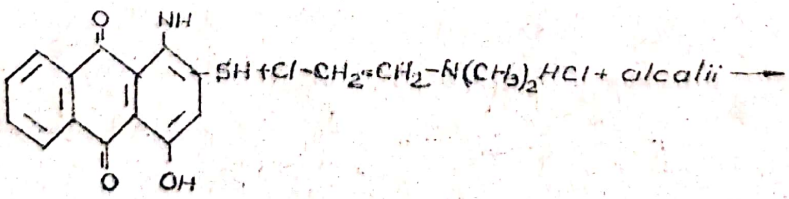
Coloranţi cu cationul legat prin intermediul grupei carbamidice -CO-NH-, se obţin plecînd de la clorura acidului 1--nitroantrachinon-2-carboxil, tratat cu ω -dialchilaminoalchilamină, reducerea grupei nitrice cu alchilamină urmat de cuaternizare:



Coloranţii cu nuanţe de la roşu la roşu-albăstrui, în care lanţul cationic este legat prin punte de oxigen (-O-) se obţin prin condensarea 1-amino-2-brom-4-hidroxiantrachinonei cu ω -dialchilaminoalcooli urmat de cuaternizare:

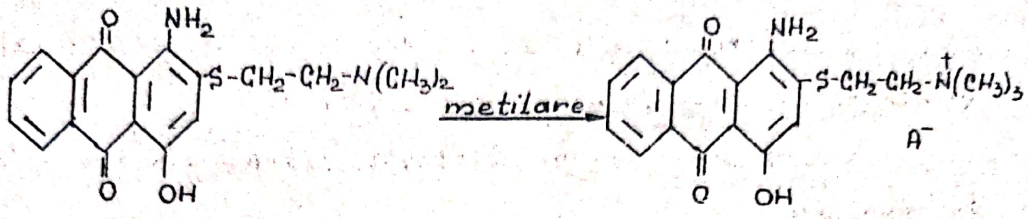


Un colorant albastru cu lanţul cationic legat printr-un atom de sulf (-S-) se obţine după schema:

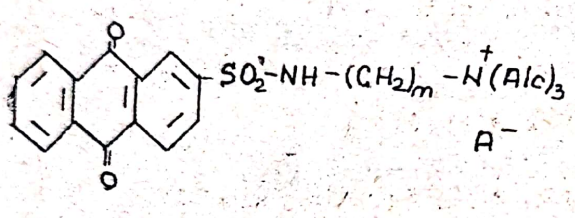


1-amino-2-marcapto-4-hidroxi-antrachinonă

Clorhidrat de α-clor-β-N,N-dimetilaminoetan



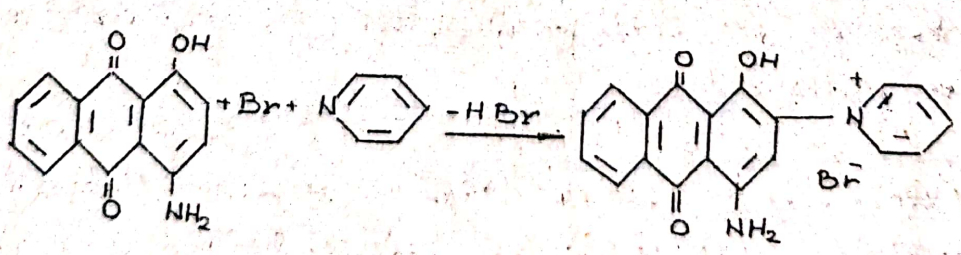
Coloranţi cu lanţul cationic legat prin grupă sulfonamidică $-SO_2NH-$:



Se obţine din 1-nitroantrachinon-7-sulfoclorură, tratare cu ω -dialchilamino-alchilamine, reducerea grupei nitrice cu alchilamină, urmată de cuaternizare.

Există coloranţi antrachinoncationici în care grupa cationică este legată direct de poziţia α/β - a nucleului antrachinonic, folosiţi de asemenea, la vopsirea fibrelor poliacrilonitrilice.

Bordo cationic se obţine bromurînd 1-hidroxi-4-amino-antrachinonă în prezenţa piridinei:



Mecanismul vopsirii fibrelor poliacrilenitrilice cu coloranţi cationici este mai puţin clar. Colorantul cationic se

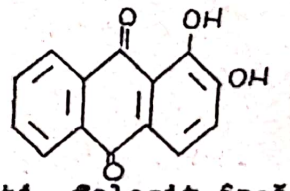
dizolvă în fibra poliacrilonitrilică. De asemenea, grupa cationică a colorantului se leagă de grupele aminice din colorant existente mai ales la capetele polimerului.

Se admite că fixarea colorantului s-ar datora unor acțiuni combinate.

3. Coloranți antrachinonici cu mordanți

Coloranții antrachinonici cu mordanți sînt caracterizați de prezența a cel puțin două grupe hidroxilice în pozițiile 1,2 ale nucleului antrachinonic. Coloranți cu asemenea structură, în prezența metalelor grele (Al,Cr,Fe) formează complecși metalici colorați foarte stabili.

Alizarina (1,2-dihidroxiantrachinona)



Este unul dintre cei mai vechi coloranți, folosit încă de egipteni, perși și hinduși, care îl extrăgeau din rădăcina de roibă (Rubia tinctorum). Rădăcina măcinată venea din Levant dub numele de "lizari" și "alizari".

Vopsirea bumbacului în culoarea "Roșu turcesc" sau Roșu de Adrianopole, extrem de apreciată, se făcea printr-un procedeu complicat și îndelungat. Materialul se trata în mai multe rînduri cu ulei rîncezit, apoi cu o sare metalică (de aluminiu, pentru roșu) apoi cu suspensie de alizarină, cu var, urmat de tratamente și prelucrări pentru a obține o culoare pură (în cîteva săptămîni).

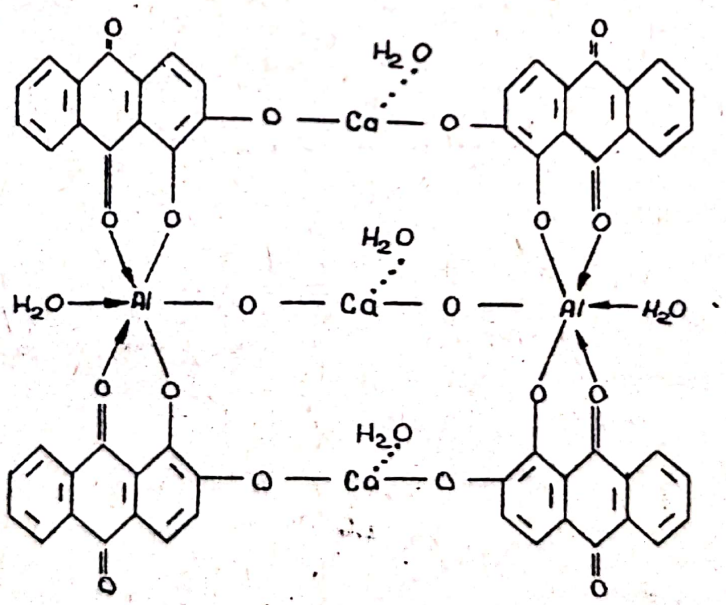
Metodele moderne de vopsire au scurtat timpul, dar a rămas complicat. Bumbacul se impregnează cu soluție de ulei de ricin sulfonat (ulei pentru roșu turcesc, $(CH_3-(CH_2)_5-\underset{\underset{OSO_3H}{|}}{CH}-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$

se menține la temperatură de 75°C, timp de 16 ore. Operația se

repetă de trei ori, materialul textil se spală cu apă, se impregnează cu sulfat bazic de aluminiu $AL(OH)SO_4$, tanin şi clorură de staniu. După două ore se spală, se vopseşte cu alizarină întîi la rece, apoi treptat se aduce la 95°C cînd se adaugă acetat de calciu. Materialul vopsit se fierbe 4 ore cu apă ce conţine ulei de ricin sulfonat la presiunea de 1,5 atmosfere.

Operaţia se repetă încă o dată, obţinîndu-se astfel strălucirea colorantului.

Metodele de vopsire cu alizarină cunosc mai multe variante stabilite pe cale empirică. Fierz-David şi Rutishauser(1940) au găsit că în complexul format la vopsirea cu alizarină, indiferent de metoda folosită raportul între numărul moleculelor de alizarină şi atomii de aluminiu şi calciu rămîne constant, corespunzător 4:2:3, atribuind lacului următoarea formulă probabilă:



In această formulă cei doi atomi de aluminiu contribuie la formarea a patru cicluri chelatice de cîte şase atomi foarte

stabili, de asemenea grupele hidroxilice din pozițiile 2 ale antrachinonei sînt blocate ca sare de calciu mărindu-le stabilitatea. In cazul alizarinei la complecșii formați culoarea se adîncește în ordinea creșterii greutății atomice a metalelor:

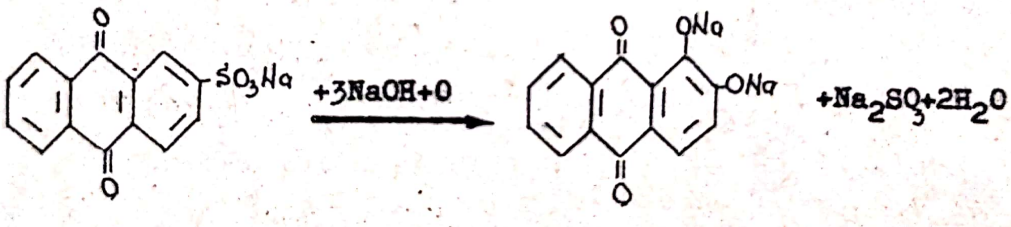
Al (26,88) roșu viu

Cr (52,01) violet roșcat

Fe (53,85) negru violet

Apariția coloranților de developare a redus utilizarea alizarinei ca materie colorantă dar a crescut importanța alizarinei ca produs intermediar pentru obținerea altor coloranți valoroși. Obținerea alizarinei se face prin două metode.

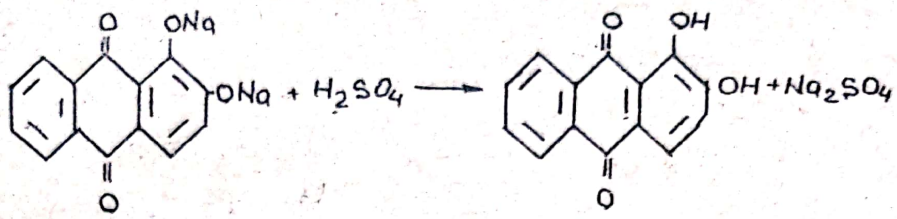
Topirea alcalină a sării argintii (β - antrachinonsulfonatul de sodiu) cu hidroxid de sodiu însoțită de reacția secundată de oxidare în poziția α :



alizarinat disodic

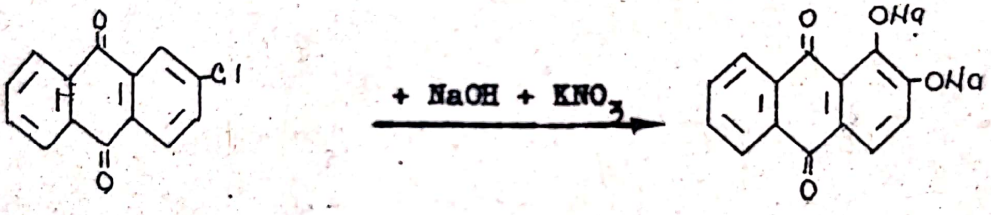
Pentru obținerea randamentelor bune topirea se face în autoclavă, în prezența unor agenți de oxidare:azotat de sodiu sau clorat de potasiu.

Roșu de alizarină B se obține plecînd de la "sarea argintie B" lipsită de acizi disulfonici. "Sarea argintie B" (2400 Kg) se încălzește cu soluție de NaOH de 49%(3200 kg)și azotat de sodiu(400 kg)la 190-200°C timp de 10 ore în autoclavă orizontală,la presiune de 10 atmosfere. Final se diluează cu apă, se adaugă sare(NaCl) și se acidulează cu acid sulfuric la pH=2:



Se obţine Roşu de alizarină B (1750 kg, 100%)

- Topirea alcalină a 2-clorantrachinonei. Faţă de acidul β-antrachinonsulfonic însoţit deseori de acizi antrachinondisulfonici 2-clorantrachinona se obţine ca un produs unitar de mare puritate adecvat obţinerii alizarinei, care se face după schema:



Topirea are loc în autoclavă cu soluţie de NaOH de 40% (14 moli) şi β -clorantrachinonă (1 mol) la care se adaugă sub agitare azotat de potasiu (1 mol) şi sare de bucătărie măcinată (0,75 moli). Se încălzeşte la temperatura de 235°C la 22 atmosfere sub agitare cca 3 ore. Se diluează în alt vas ce conţine apă, agitînd prin barbotare cu abur, apoi se trece în alt vas ce conţine apă adusă la 100°C continuînd încălzirea sub agitare pînă la dizolvarea alizarinatului, se filtrează la filtru-presă iar soluţia alizarinatului se varsă peste o soluţie de acid sulfuric diluat, precipitîndu-se alizarina.

Prin topire alcalină oxidantă, de tipul alizarinic, a acizilor 2,6- şi 2,7-antrachinondisulfonici rezultă coloranţii:

Flavopurpurina (Alizarin roşu G5 extra) (1,2,6-trihidroxiantrachinona) se obţine prin topire alcalină a 2,6-antrachi-

nondisulfonatului de sodiu.

Antrapurpurina (Alizarin roşu R5 extra) (1,2,7-trihidroxiantrachinona) se obţine prin topirea alcalină a 2,7-antrachinonsulfonatului de sodiu.

Introducerea halogenului în molecula alizarinei nu favorizează însuşirile tinctoriale, dar imprimă impermiabilitate pentru radiaţiile röntgen, însuşiri ce găsesc aplicaţii importante în cercetările biologice. Compuşii cu astfel de comportări sînt: 3-iodalizarina şi 4-iodalizarina.

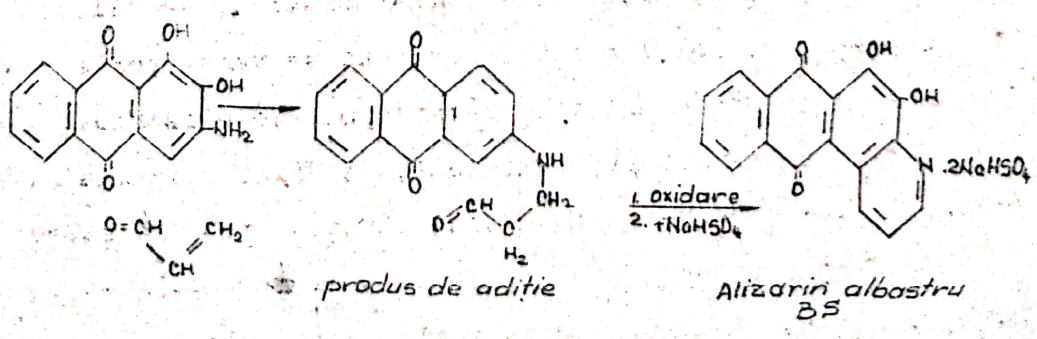
Prezenţa grupelor $-NO_2$ sau NH_2 în molecula alizarinei menţine însuşirile tinctoriale.

Alizarin oranj A (3-nitroalizarin) se obţine prin nitrarea alizarinei în mediu de acid sulfuric, în prezenţa acidului boric. In absenţa acidului boric grupa nitrică intră în poziţia 4. Vopseşte oranj pe modant de Al, brun pe Cr şi violet pe Fe.

Alizarin granat R (3-aminoalizarina) se obţine prin reducerea cu sulfură de sodiu a 3-nitroalizarinei, în prezenţa clorurii de aluminiu. Vopseşte maron pe mordant de crom.

Alizarin albastru BS

Se obţine plecînd de la 3-nitroalizarină, care se reduce cu sulfură de sodiu la 3-aminoalizarină. Mai departe adiţionează acroleina, urmat de oxidarea în prezenţa unei mici cantităţi de 3-nitroalizarină, rezultînd ciclu piridinic (Reacţia Skraup):



Alizarin albastru, fiind insolubil în apă se foloseşte sub forma combinaţiei bisulfitice solubile. In aparatul de reducere se introduce clorură de aluminiu(3,5 moli), 3-nitroalizarină(1 mol), apoi la 80°C se introduce soluţia diluată de sulfură de sodiu(2,3 moli), încălzind la 100°C. Se controlează fierbînd o probă cu bisulfit de sodiu, se filtrează aminoalizarina precipitată, în filtrat se adaugă hidroxid de sodiu - nu trebuie să apară coloraţie roză, caracteristică nitralizarinei.

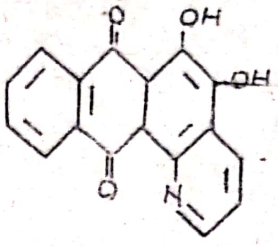
La terminarea reducerii se adaugă bisulfit de sodiu pînă la reacţie acidă la turnesol, se răceşte la 80°C, se filtrează aminoalizarina precipitată, se spală cu apă fierbinte. Se purifică prin încălzire la 100°C cu o soluţie de 1% acid sulfuric, se filtrează, se spală şi se usucă şi se macină.

In alt aparat se introduce acid sulfuric de 92% (70 moli), 3-aminoalizarină (1 mol), apoi, după agitare de cîteva ore, se adaugă 3-nitroalizarină (0,5 moli) şi glicerină (2,2 moli). Concentraţia de acid sulfuric trebuie să fie de 83%. Masa de reacţie agitată la rece se încălzeşte treptat la 110°C, pînă la formarea colorantului. Dacă extractul eteric al unei probe de cca 1 cm^3 prin alcalinizare cu NaOH dă o coloraţie roş-violetă, caracteristică amestecului amino- şi nitro-alizarină, reacţia este terminată. Se răceşte la 85°C, se dilueaza pînă la concentraţie în acid sulfuric de 67% apă, se răceşte la 25°C. Alizarin albastru precipită, se filtrează pe nuce, se reia cu apă şi din nou se filtrează pe nuce.

Obţinerea combinaţiei bisulfitice solubile are loc într-un aparat în care se introduce o soluţie apoasă de bisulfit de sodiu (4 moli), apoi se adaugă pasta de Alizarin albastru agitînd la rece 24 ore. Dacă o probă agitată cu 3 cm^3 cloroform şi filtrată nu se colorează în albastru la alcalinizarea filtratului cu 1% alcalii, reacţia este terminată. Masa se dizolvă în apă, se filtrează, se adaugă un volum egal de soluţie saturată de NaCl. Alizarin albastru BS se depune şi se filtrează.

Alţi coloranţi alizarinici cu mordanţi.

Alizarin verde S



Se obţine prin reacţia Skraup plecînd de la 4-nitroalizarină.

Purpurina (1,2,4-trihidroxiantrachinona) se obţine prin oxidarea alizarinei cu MnO_2 în prezenţa acidului sulfuric. Lacul de aluminiu este roşu, de crom brun-roşcat.

Alizarin bordo R (1,2,5-trihidroxiantrachinona) se obţine prin oxidarea alizarinei cu oleum în prezenţa acidului boric, cu aluminiu, se formează lac albastru.

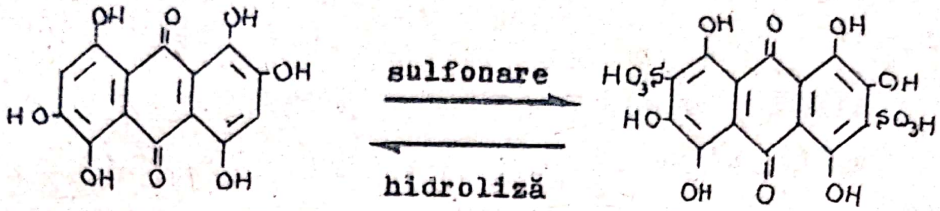
Antragalolul (1,2,3-trihidroxiantrachinona) obţinut prin condensarea acidului benzoic cu acid galic formează cu Cr lac brun-închis.

Alizarin bordo B (chinanlizarina) (1,2,5,8-tetrahidroxiantrachinona) se obţine prin oxidarea alizarinei cu oleum de 80%; la temperatură de 30°C, lacul de aluminiu este bordo.

Alizarin cianin R (1,2,4,5,8-pentahidroxiantrachinona) se obţine prin oxidarea chinalizarinei cu H_2SO_4 şi MnO_2. Lacul de crom este albastru.

Albastru antracen WL (1,2,4,5,6,8-hexahidroxiantrachinona) se obţine la oxidarea Alizarincianinei R.

Albastru antracen SWX (1,2,4,5,6,8-hexahidroxiantrachinona-3-7-disulfonic) se obţine prin sulfonarea colorantului Albastru antracen WL:



Albastru antracen WL

Albastru antracen SWX

Albastru antracen SWX este un colorant cu mordant acid, vopseşte lîna în roşu-vişiniu. Prin tratare pe lînă cu trifluorură de crom (CrF_3) culoarea se schimbă în albastru pur, cu rezistenţă mărită.

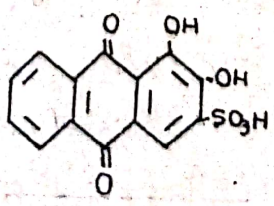
4. <u>Coloranţi antrachinonici acizi</u>

In molecula coloranţilor acizi trebuie să existe cel puţin două grupe auxocrome -OH,-NH_2,-NHAlc,-NHAr, aşezate în poziţiile 1,4 şi, de asemenea, să conţină grupe acide -SO_3H sau (mai rar) -COOH, care imprimă solubilitate colorantului şi contribuie la fixarea colorantului pe fibra proteică. Nu au afinitate pentru fibrele celulozice.

Importanţi sînt coloranţii albaştri, verzi şi violeţi, ale căror nuanţe au puritate superioară celor întîlnite în seria azoică.

<u>Coloranţi acizi alizarinici cu mordanţi</u> sînt coloranţi obţinuţi prin introducerea grupelor sulfonice în coloranţii cu mordanţi.

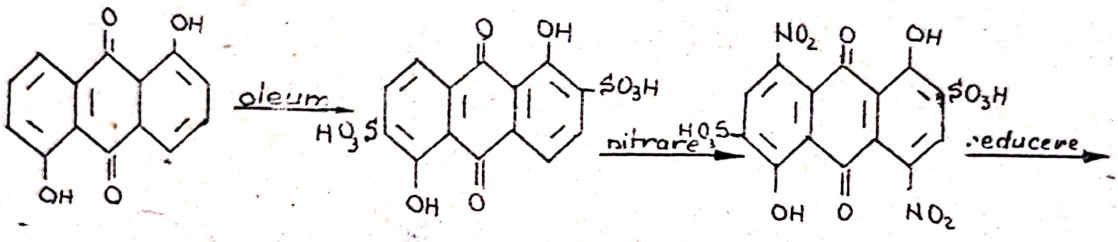
Roşu de alizarină S, primul colorant antrachinonic acid obţinut de Graebe şi Liebermann 1871:



Se foloseşte mai mult la vopsirea cu mordanţi. In această categorie se situează şi colorantul de mai sus. Albastru antracen SWX.

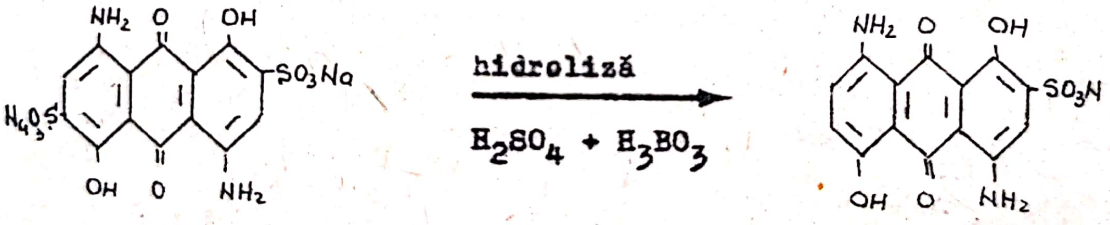
Coloranţi antrachinonici acizi cu grupe aminice primare

Alizarin Safirol B şi Alizarin Safirol SE; ambii se obţin plecînd de la 1,5-dihidroxiantrachinonă după schema:



1,5-dihidroxi-antra-chinona

acid 1,5-dihidroxiantra-chinon-2,6-disulfonic



Alizarin Safirol B

Alizarin Safirol SE

Sulfonarea. Oleum de 20% (12 moli) se amestecă cu sulfat de sodiu anhidru (0,6 moli), se adaugă treptat 1,5-dihidroxiantrachinonă, agitînd 2 ore la 125°C. Cînd o probă se dizolvă complet în apă, se răceşte la 25°C, se diluează cu acid sulfuric de 96% (7 moli) şi se trece în aparatul de nitrare.

Nitrarea. Peste masa sulfonată la temperatura de 30°C, în curs de 8 ore se adaugă amestecul nitrant care conţine acid azotic (2,5 moli), se agită la 60°C timp de 2 ore. Se răceşte

la 25°C, se trece într-o cadă peste soluţie de NaCl de [illegible] la 60°C. Prin răcire la 30°C precipită acidul 4,8-dinitro-1,5-dihidroxiantrachinon -2,6-disulfonic.

Reducerea. In aparat se introduce soluţie de NaOH de 15% (6 moli) apoi produsul nitrat ca pastă, se adaugă apă şi soluţie de sulfură de sodiu de 15% (6 moli) se agită la 90°C timp de 3 ore. Precipită Alizarin Safirol B. O probă la microscop pe fond alb trebuie să arate acelaşi fel de colorant albastru.

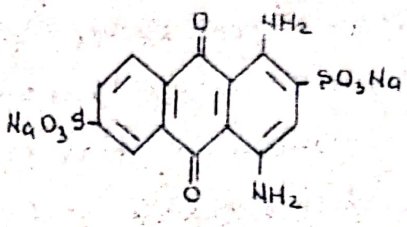
Se filtrează, se spală cu soluţie de NaCl de 5% alcalinizată cu hidroxid de sodiu pînă la îndepărtarea sulfurii de sodiu. Alizarin Safirol B, ca sare de sodiu(inclusiv a grupelor hidroxilice) se tratează cu apă acidulată, cu acid clorhidric la Roşu Congo şi se încălzeşte la 80°C. Rezultă suspensia sării disodice a colorantului Alizarin Safirol B, se filtrează la filtru presă, se spală cu apă şi se usucă la 100°C.

Hidroliza. In hidrolizor se introduce acid sulfuric de 92% (670 kg), apoi, sub agitare Alizarin Safirol B (100 kg) uscat şi măcinat, acid boric (13,5 kg) şi o mică cantitate de sulfit de sodiu, încălzit la 130°C. Hidroliza este terminată cînd o probă din masa de reacţie nu mai colorează în albastru. Masa răcită la 30°C se încălzeşte cu apă la fierbere, colorantul solubilizat depune prin răcire la 60°C, se filtrează impurităţile rămase în soluţie, se spală pe filtru cu apă rece, se neutralizează pasta de Alizarin Safirol SE cu o soluţie de hidroxid de sodiu pînă la reacţie alcalină, apoi se usucă şi se macină. Alizarin Safirol B vopseşte lîna în albastru roşcat, care prin cromare devine verde, cu rezistenţă mărită la prelucrări umede, dar cu vioiciune mai scăzută.

Alizarin Safirol SE, derivat monosulfonic cu solubilitate mai scăzută prinde mai greu pe fibră, dar dă vopsiri cu re-

zistenţe mai bune.

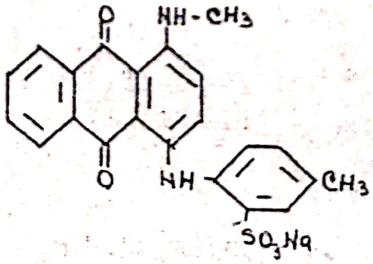
Violet antralan B



Se obţine plecînd de la chinizarină care se condensează cu amoniacul în prezenţa hidrosulfitului de sodiu, apoi leucodiamina se sulfonează în mediu oxidant, în prezenţa acidului boric, acidul disulfonic se prelucrează ca sare de calciu. Rezistenţa la lumină şi egalizarea bună, slabă la prelucrări umede.

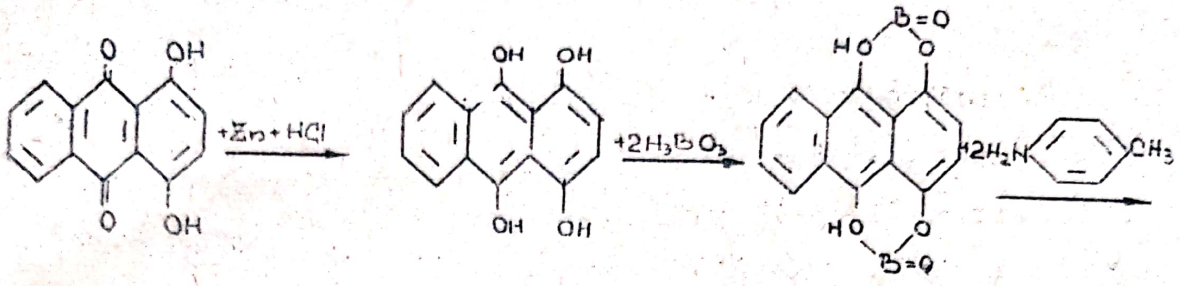
Coloranţi acizi alchil- şi aril-aminoantrachinonici

Acilanastrol B

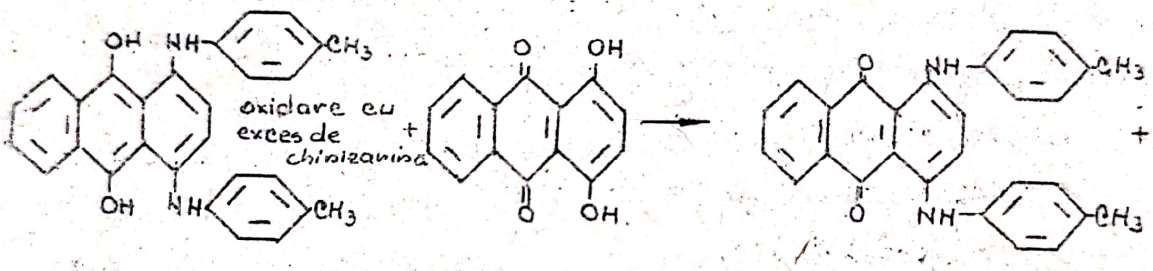


Se obţine prin condensarea 1-metilamino-4-bromantrachinonei cu p-toluidină, urmat de sulfonare. Vopseşte în albastru verzui, cu bună rezistenţă la lumină şi slabă la prelucrări umede.

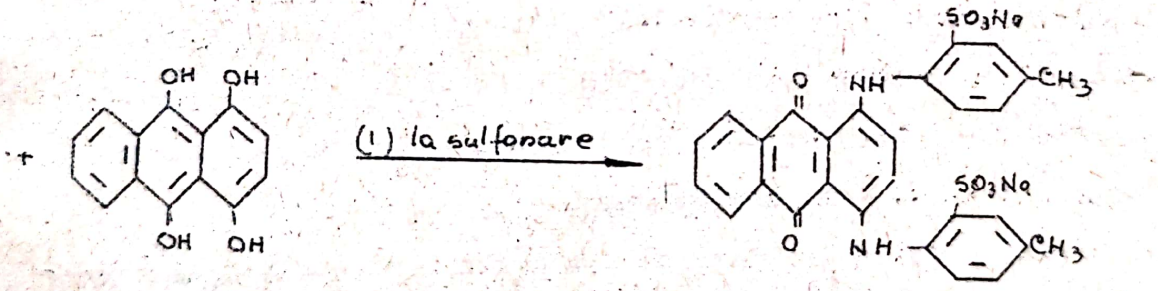
Verde Alizarincianin G extra - se obţine plecînd de la chinizarină după schema:



Chinizarină leucoderivat ester bario al antrachinonei



1,4-ditolilamino- -hidroxiantrachinonă Chinizarină (1)1,4-ditolilaminoantrachinonă



Antrahidrochinonă Verde Alizarinamin G extra

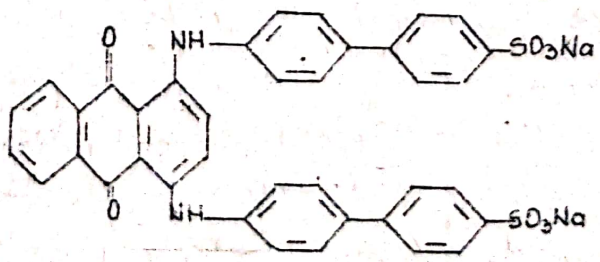
Procesul tehnologic se rezumă astfel: In reactorul emailat se topește p-toluidină (17 moli), se adaugă HCl (1,5 moli), se formează clorhidrat de p-toluidină, temperatura urcînd la 60°C. Amestecului de p-toluidină în clorhidrat de p-toluidină i se adaugă acid boric (0,5 moli) și chinizarină (1 mol), se

încălzește treptat la 80°C introducînd concomitent praf de zinc (0,4 moli) apoi se ureă temperatura de 100°C. Dacă două probe luate la interval de 30' solvite în dicloretan au aceeași culoare condensarea este terminată (cca 4 ore). Masa fierbinte conține 1,4-ditolilaminoantrachinonă și este trecută într-un reactor cu reflux, se adaugă alcool metilic (225 moli), se încălzește la 50°C, apoi la 70°C, agitînd 3 ore pînă se obține o soluție, apoi prin răcire la 45°C 1,4-ditolilaminoantrachinona reprecipită sub formă de suspensie, se filtrează pe nuce închis, se spală cu alcool metilic de 50°C, apoi cu apă fierbinte și final cu apă rece. Din filtrat se recuperează alcoolul metilic și p-toluidina.

1,4-Ditolilaminoantrachinona uscată la 80-90°C se sulfonează cu oleum de 20%, la care se adaugă acid sulfuric pînă la concentrația de 3% SO_3. Ditolilaminoantrachinona (1 mol) se introduce prin sită peste oleumul răcit la 35°C, în curs de 10-12 ore, apoi se agită mai multe ore pînă cînd o probă se dizolvă complet în apă fierbinte. Masa se trece în alt vas peste o soluție 1% de sulfit de sodiu (0,7 moli) se salifiază cu o soluție 25% sare, se filtrează prin filtru presă, unde se spală cu o soluție 8% de clorură de sodiu.

Plecînd de la chinizarină dar înlocuind p-toluidina cu alte amine aromatice urmat de sulfonare în fază finală se obțin coloranți valoroși de acest tip.

Alizarin cianin verde GT se obține prin arilaminarea chinizarinei cu p-aminodifenil urmat de sulfonare (1).



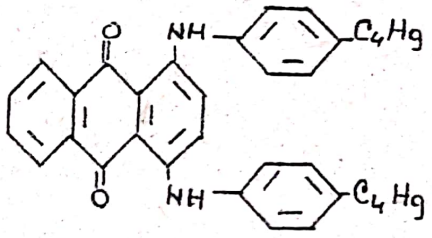
(I)

Prezența unei catene alchilice lungi (C_4-C_{20}) în molecula colorantului nu-i modifică culoarea sensibil, în schimb crește rezistența la prelucrări umede.

Carbolan verde G se obține prin arilaminarea clorantrachinonei

cu p-butilanilină urmat de sulfonare (II).

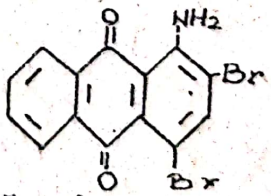
(II)



O serie importantă de coloranți se obține prin înlocuirea halogenului din poziția 4 a intermediarilor 1-amino-2,4-dibrom-antrachinonei sau 1-amino-2-metil-4-clorantrachinonei cu un rest arilaminic urmat de sulfonarea moleculei în restul arilaminic.

Înlocuirea substituienților din poziția alfa a nucleului antrachinonic se face cu viteze diferite, cel mai ușor se înlocuiește bromul, apoi treptat, mai greu în ordinea: Br, Cl, NO_2, OH, NH_2.

2,4-Dibrom-1-aminoantrachinona

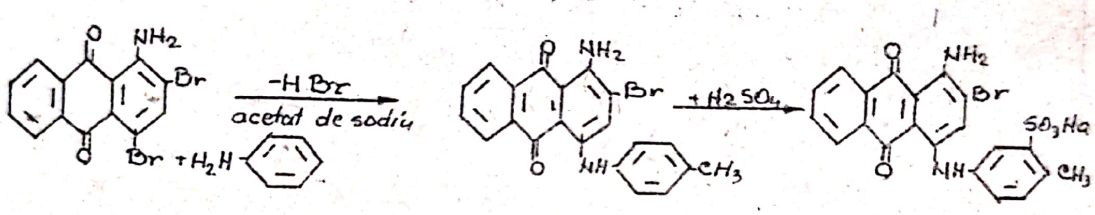


Se obține introducînd brom (1,59 părți) apoi clor (0,65 p) într-o suspensie de α-aminoantrachinonă obținută prin diluarea cu apă la 25°C a unei soluții de antrachinonă în acid sulfuric concentrat, se încălzește 3 ore la 80°C, cînd bromu-

rarea este terminată. Randament 97%.

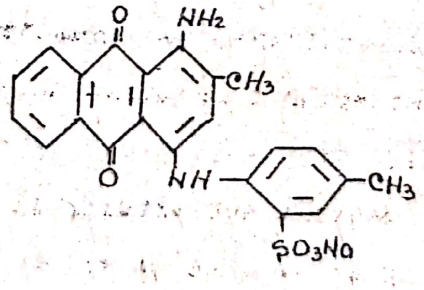
In reacţiile 2,4-dibrom-1-aminoantrachinonei, reacţiile de arilaminare acţionează numai asupra bromului. Ambii atomi de brom aflaţi în poziţiile α şi β ale aceluiaşi inel antrachinonic; arilaminarea are loc prin eliminarea bromului din poziţia alfa.

Alizarin albastru pur B, se obţine prin condensarea 2,4-dibrom-aminoantrachinonei cu p-toluidina, urmată de sulfonare:



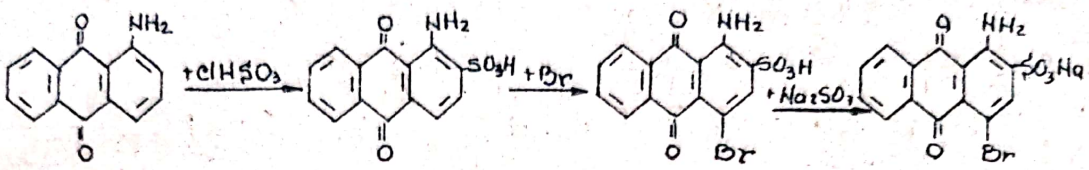
Alizariu albastru pur B.

Albastru acilan rezistent RX. Se obţine prin condensarea 1-amino-2-metil-4-clorantrachinonei cu p-toluidină la 155°C în prezenţa sulfatului de cupru, urmată de sulfonare:



- Coloranţi antrachinonici acizi derivaţi ai acidului bromaminic

Acidul bromaminic (acidul 1-amino-2-bromantrachinon-4-sulfonic) se obţine după schema:



acid bromaminic (sare sodică)

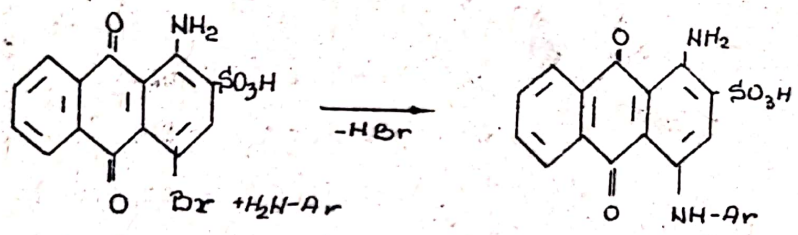
Acidul bromaminic se obţine într-un aparat legat de o pompă de vid în care se introduce 1-aminoantrachinonă (170 kg) şi nitrobenzen uscat (700 kg), se înlătură urmele de apă prin încălzire la 120°C. Soluţia se răceşte la 80-85°C, se evacuează aerul pînă la presiunea de 250 mm Hg şi se aspiră în decurs de 3 ore acid clorsulfonic (102,7 kg) după care se încălzeşte 3 ore pînă se atinge temperatura de 130°C menţinînd la această temperatură încă 5 ore. Se adaugă carbonat de sodiu 20 kg şi se înlătură nitrobenzenul prin distilare sub presiune redusă. Se obţine produs uscat (247,5 kg) acid 1-aminoantrachinon-2-sulfonic de 85% puritate, randament 95%.

Acidul -1-aminoantrachinon-2-sulfonic (180 kg) se dizolvă în apă (1800 l) la 95°C, se agită cu cărbune activ (4 kg) şi se filtrează la filtru presă. In filtrat se adaugă gheaţă pînă se răceşte la 5°C, se introduce NaCl (300 kg) răcind continuu la 0-3°C, apoi se introduce în timp de 3 ore o soluţie de brom (50,5 kg) într-o soluţie obţinută din acid clorhidric concentrat (300 l) şi apă (300 l). După consumarea bromului în decurs de 3 ore se adaugă apă de clor (220 l) avînd cloractiv 6,45%. Excesul de halogeni se distruge adăugînd soluţie de bisulfit de sodiu pînă la neutralizare, se filtrează, precipitatul se spală cu o soluţie de sare (6300 l cu 370 kg NaCl). Pre-

cipitatul presat se dizolvă în apă (4000 l), se încălzeşte la temperatura de 90°C, se neutralizează cu carbonat de sodiu şi produsul precipitat se filtrează.

In filtrat se face o nouă precipitare, adăugînd 10% clorură de sodiu şi se filtrează la 50°C. Ambele precipitate după uscare dau 194 kg acid bromaminic, randament 90%.

Arilaminarea acidului bromaminic cu aminele aromatice are loc după reacţia:



Aminele folosite, în general sînt derivaţi de anilină. Acidul bromhidric rezultat trebuie neutralizat cu alcalii pentru a aduce soluţia la un pH cu 0,5-1 unităţi peste pH-ul soluţiei apoase de amină, altfel acidul bromhidric eliberat blochează amina sub formă de sare bromhidrică.

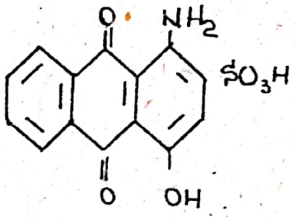
La condensarea cu aminele aromatice se foloseşte $NaHCO_3$ sau CH_3COONa. Aminele puternic bazice necesită alcalii mai tari Na_2CO_3 şi K_2CO_3.

Condensarea cu aminele alifatice necesită alcalii tari ca hidroxid de sodiu. Indepărtarea halogenului din nucleu este favorizată de prezenţa în masa de reacţie a unui catalizator de cupru (cupru: pulbere, sulfat, oxid, acetat sau clorură).

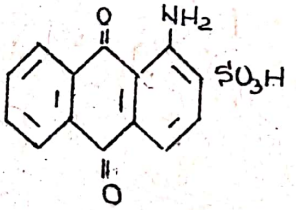
Temperatura de reacţie variază pentru diverse condensări între 40-100°C. Timpul de reacţie este în medie de 4 ore, adică

pînă la dispariţia din masa de reacţie a acidului bromaminic (mai scump) şi a unui exces oarecare de amină.

Lucrînd în condiţii blînde, alcalii slabe, temperatură moderată, timp de reacţie scurt, se reduc posibilităţile formării produşilor secundari nedoriţi ca:-hidroliza bromului din acidul bromaminic, rezultînd acidul 1-amino-4-hidroxiantrachinon-2-sulfonic, de culoare violetă:



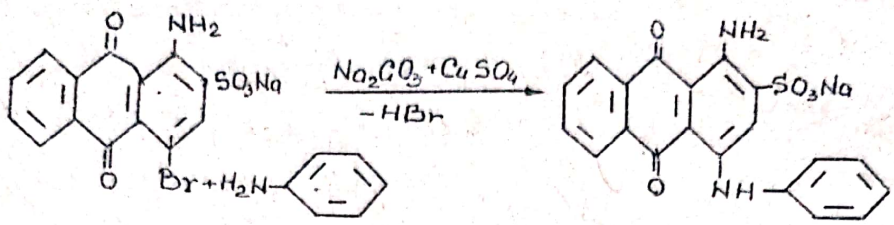
- sau scindarea bromului cu formarea acidului 1-aminoantrachinon-2-sulfonic de culoare oranj:



Din aceste motive este avantajos să se lucreze cu un exces mai mic sau mai mare de amină, care să reacţioneze cu acidul bromaminic înaintea transformărilor sale secundare.

Alizarin Safirol A se obţine prin arilaminarea acidului bromaminic cu anilina.

Reacţia are loc în mediu apos în prezenţa carbonatului de sodiu şi a unei mici cantităţi de sulfat de cupru prin încălzire cca 4 ore la temperatură de 95-100°C. Colorantul depus se filtrează la 50°C. Se purifică prin solvire în apă şi prelucra-



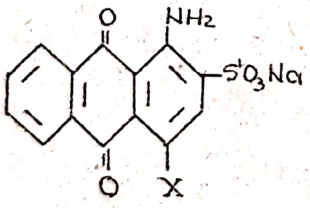
acid bromaminic Alizarin Safirol A

re cu cărbune activ și Kieselgur. Din filtrat se precipită cu NaCl. Din baie acidă colorantul vopsește lîna în albastru viu rezistent la lumină și spălare.

Alizarin Safirol A constituie capul unei serii importante de coloranți antrachinonici acizi care se obțin dacă în schema sintezei de mai sus, anilina este înlocuită cu alte amine aromatice mai complicate.

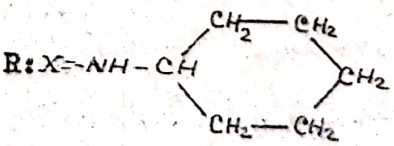
Aproape toți acești coloranți au nuanțe albastre, ceea ce constituie un dezavantaj.

Insemnînd cu X resturile diverselor amine aromatice coloranții din seria bromaminică se pot reprezenta schematic:



X = - arilamină

- Albastru Carbolan B:

- Alizarin albastru strălucitor pur R: 

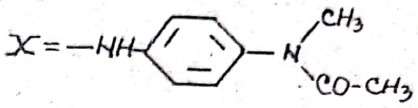
Ambii coloranți sînt rezistenți la prelucrări umede.

Mai puțin rezistenți la prelucrări umede, dar cu bună egalizare și rezistență la lumină sînt:

<u>Albastru antralan G:</u>

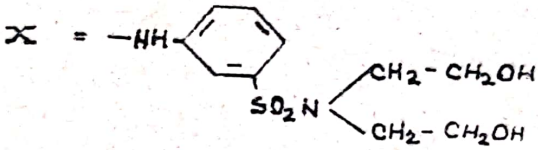
obţinut cu p-aminoacetanilidă

Albastru antralan B:



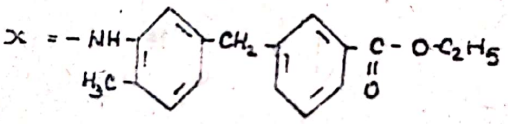
Obţinut cu p-amino-N-metilacetanilidă.

Albastru antralan FR:



Restul arilaminic se obţine prin condensarea m-nitrobenzensulfoclorurii cu dietanolamină, urmată de reducere.

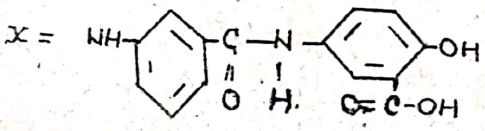
Albastru supranol strălucitor G:



Se obţine cu acidul 3-amino-4-metil-difenilmetan-3'-carbonic, urmat de esterificare.

Pentru îmbunătăţirea la prelucrări umede se introduce restul salicilic, colorantul devine cromatabil.

Albastru strălucitor cromatabil BL:



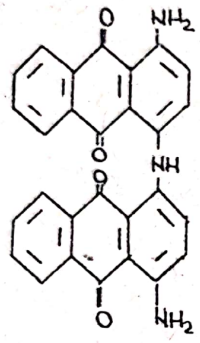
Se obţine cu acidul m-aminobenzoil-aminosalicilic. Se foloseşte la imprimarea pe bumbac şi viscoză sau pe amestec de aceste fibre.

S-au obţinut o serie de coloranţi remarcabili la prelucrări umede, cu structură simetrică în care restul bromaminic apare de două ori. După metoda de obţinere se cunosc derivaţi diantrachinonil-aminici, difenilmetanici şi benzidinici.

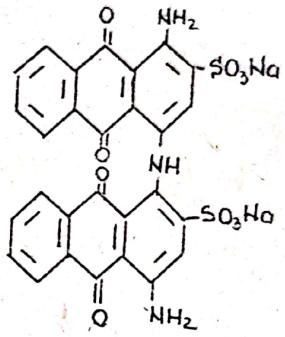
Un important colorant cenuşiu acid este colorantul sime-

tric:

Alizarin gri rezistent BBLW se obţine pe cale ocolită prin disulfonarea 4,4'-diamino-1,1'-diantrimidei cu oleum de 30% la temperatură de 125°C. Prin cromarea vopsirilor se obţin rezistenţe superioare:

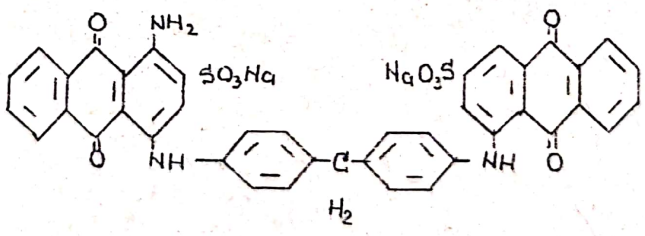


diaminodiantrimidă



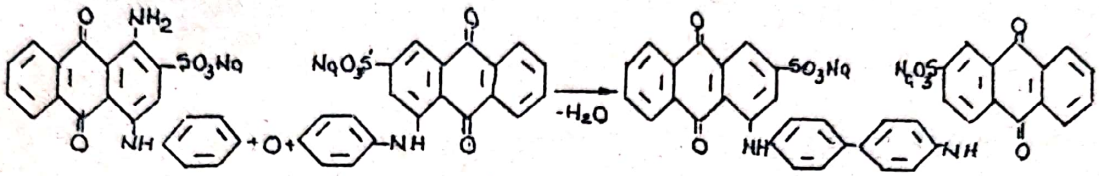
Alizarin gri rezistent BBLW

Albastru versul este un colorant difenilmetanic obţinut prin condensarea colorantului Alizarin Safirol A cu aldehida formică în prezenţa acidului sulfuric:



Derivaţi benzidinici se obţin prin oxidarea cu bioxid de mangan în prezenţa acidului sulfuric a derivaţilor bromaminici arilaminaţi avînd poziţia para faţă de grupa arilaminică liberă, obţinîndu-se culori albastre, violete şi cafenii, care vopsesc lîna ca şi fibrele celulozice.

Colorantul C.I.61130 se obţine prin oxidarea cu bioxid de mangan a colorantului Alizarin Safirol A:



C.I. 61130

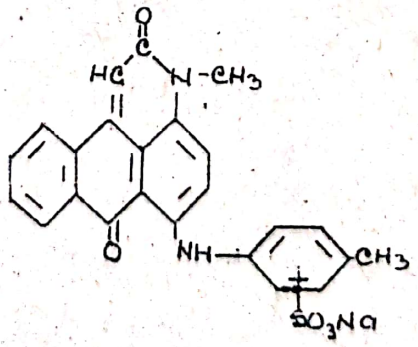
- Coloranţi antrachinonici acizi cu nuclee heterocilice

In clasa coloranţilor antrachinonici acizi arătaţi mai sus se întîlnesc nuanţe de culori ce nu pot completa paleta tinctorială.

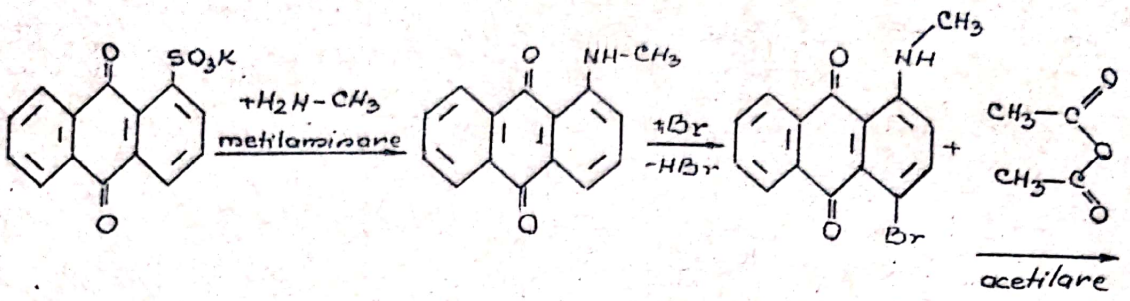
Pentru obţinerea culorilor deschise, galben, oranj şi roşu s-a dovedit utilă participarea nucleului antrachinonic la includerea diverşilor heterocicli în molecula colorantului. Asemenea heterocicliei realizaţi practic corespund tipurilor: antrapiridonic, antrapirimidinic şi pirimidantronic:

- Derivaţi antrapiridonici au culoarea roşie, cu bună rezistenţă la lumină.

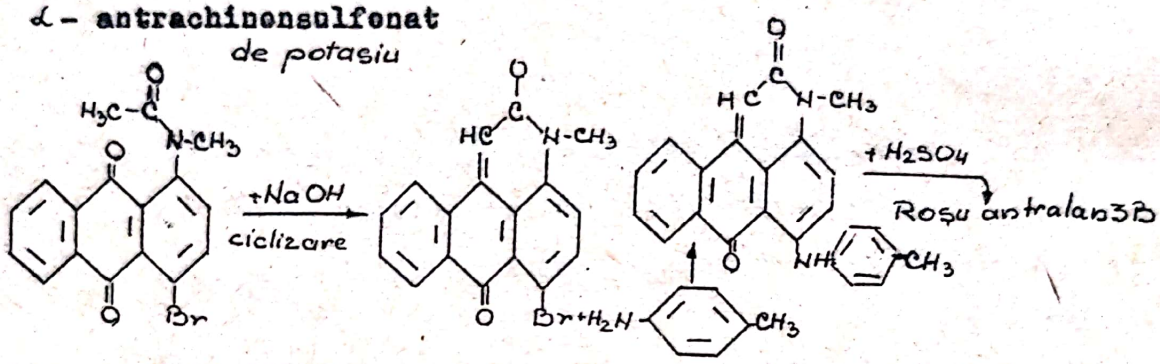
Roşu antralan 3B (Alizarin rubinol R)



Se obţine plecînd de la α - antrachinonsulfonat de K supus reacţiilor de metilaminare, bromurare, acetilare, cicli-zare, tolilaminare şi sulfonare conform schemei:



α - antrachinonsulfonat de potasiu



α- Antrachinonsulfonatul de potasiu se încălzeşte cu metilamina la 128°C.

α- Metilaminoantrachinona obţinută sub formă de suspensie apoasă se bromurează la temperatura de 10°C, apoi se filtrează şi se usucă.

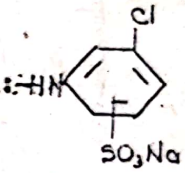
Acetilarea cu anhidridă acetică, în prezenţa acidului sulfuric se face la temperatură de 110°C. Derivatul bromurat se ciclizează în prezenţa unei soluţii de NaOH la 120°C presiune 2-2,5 atmosfere, în cca 2 ore. Antrapiridina obţinută se purifică prin dizolvare în acid sulfuric diluat la 70-80°C şi răcire la 20°C când reprecipită.

4-Brom-1,9-metilantrapiridona se condensează cu p-toluidina la 180°C în prezenţa carbonatului de sodiu în cca 5-6 ore. Produsul obţinut se diluează cu alcool etilic şi se filtrează. Produsul uscat se sulfonează cu oleum de 5% la 20°C, se diluea-

ză şi se filtrează la temperatura de 95°C. Se neutralizează cu Na_2CO_3, se precipită sarea de sodiu prin salefiere. Colorantul vopseşte lîna şi mătasea în roşu cu rezistenţa la lumină 6 şi 2-3 la piuare.

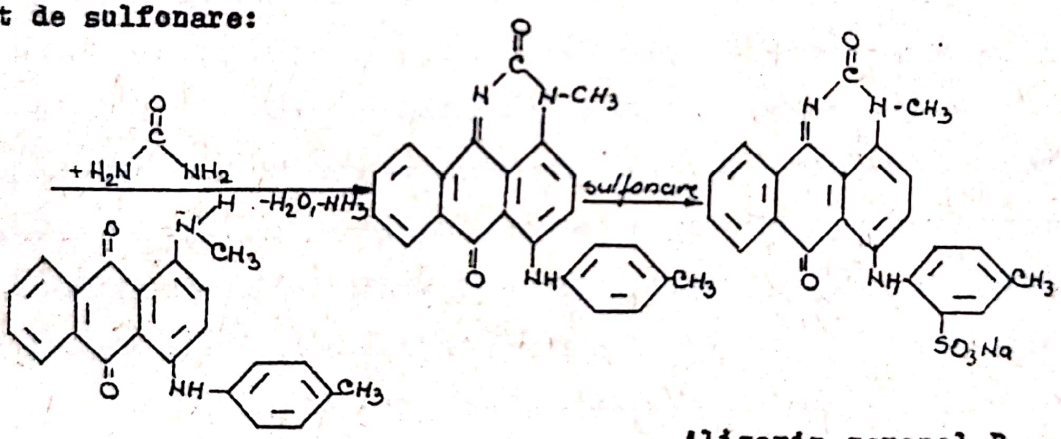
Roşu antralan se obţine cu anilină urmat de sulfonare:

Alizarin rubinol 5G se obţine cu m-cloranilină:



Derivaţi antrapirimidonici

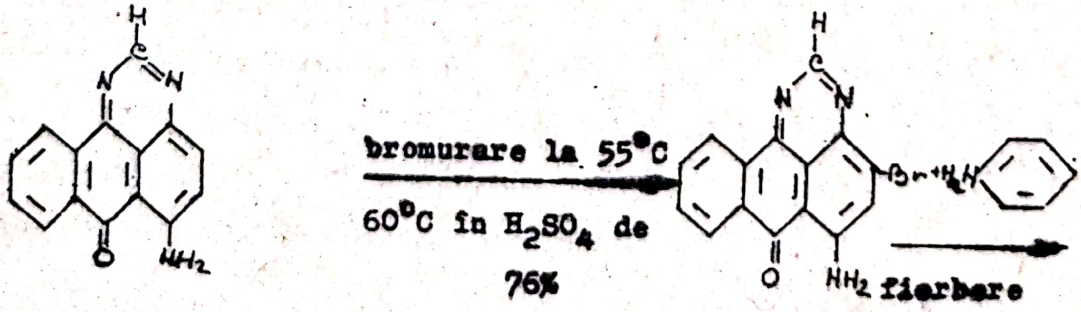
Alizarin geranol B se obţine condensînd 1-metilamino-4-toluidinantrachinonă cu ureea în mediu de fenol la fierbere urmat de sulfonare:

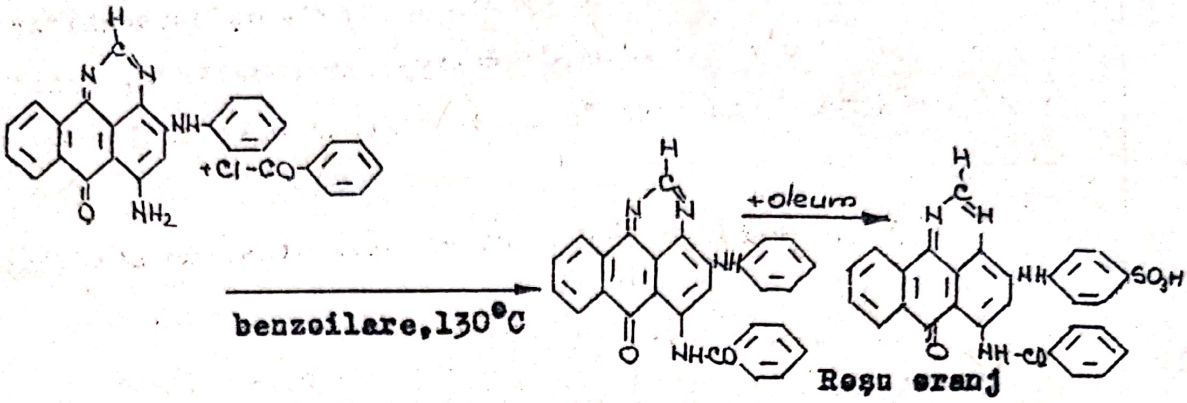


Alizarin geranol B

Derivaţi de piridantronă

Colorant roşu-oranj se obţine după schema:



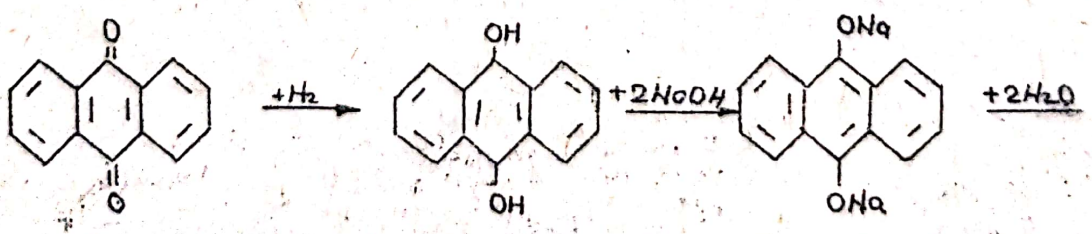


XIX. COLORANTI ANTRACHINONICI DE CADA

Coloranţii de cadă antrachinonici sînt substanţe insolubile în apă, posedă în moleculă cel puţin două grupe carbonil >C=O, care sub influenţa hidrosulfitului de sodiu în mediu alcalin de hidroxid de sodiu se reduc succesiv în forme enolice, apoi în săruri solubile (leucoderivaţi). Sub acţiunea hidroxidului de sodiu hidrosulfitul este trecut în sulfit de sodiu şi hidrogen:

$$Na_2S_2O_4 + 2\ NaOH = 2\ Na_2SO_3 + 2\ H$$

Sub acţiunea reducătoare a hidrosulfitului antrachinona, care este component de bază a coloranţilor acestei clase suferă transformările următoare:



forma chinonică — forma enolică — leucoderivat solubil (sare disodică)

Soluţia apoasă a leucoderivatului colorantului numită în practică tinctorială "cadă" are afinitate pentru fibra celuloziă pe care o colorează de obicei în altă culoare. Prin expunerea la aer a fibrelor leucoderivatul se oxidează la forma chinonică a colorantului iniţial insolubil, fixat puternic pe fibră.

Pentru pastele de imprimat cu coloranţi de cadă ca agent de reducere se foloseşte rongalita (hidroximetansulfinat de sodiu) CH_2SO_2Na care poate acţiona şi în mediu alcalinizat cu carbonat de potasiu.
OH

In 1901 R.Bohn descoperă primul colorant de cadă antrachinonic căruia îi dă numele Indantren, mai tîrziu Indantren albastru RS, iar mai corect Indantrona.

Numele indantren derivă de la indigou şi antrachinonă deoarece Bohn a căutat să obţină analogi antrachinonici ai indigoului încălzind 2-aminoantrachinona cu acid monocloracetic şi hidroxid de potasiu, observînd apoi că se formează colorant şi în absenţa acidului monocloracetic.

Indantrenul s-a dovedit o substanţă stabilă la temperatura de 500°C, în prezenţa de HCl la 400°C şi a KOH pînă la 300°C. Vopsirile pe bumbac sînt excepţional de rezistente la lumină şi spălare. Ulterior, denumirea indantren devine sinonimul coloranţilor cu calităţi tinctoriale superioare. Aceste calităţi au impulsionat dezvoltarea rapidă a cercetărilor şi ulterior a producţiei coloranţilor de cadă antrachinonici. Primii coloranţi de cadă dădeau vopsiri lipsite de puritate, ulterior s-au perfecţionat metodele de fabricaţie şi purificare, obţinînd coloranţi în culori tot atît de vii ca şi cei din seria trifenilmetanului lipsind încă nuanţe roşii ca la cei azoici şi albastre şi verzi ca la cei arilmetanici. Obţinerea vopsirilor

intense cere un procentaj de colorant mai mare ca în alte clase exceptînd coloranţii de sulf. Preţul ridicat al vopsirilor este compensat de rezistenţele superioare obţinute.

Numeroşi coloranţi antrachinonici de cadă, galbeni, oranj şi roşi aborsb radiaţiile cu lungimile de undă între 340-400 mμ care acţionează fotolitic sau oxidativ asupra fibrelor celulozice, distrugîndu-le rezistenţa mecanică. Astfel de coloranţi nu se pun în comerţ. In comerţ coloranţii antrachinonici de cadă ocupă locul doi după cei azoici iar în valoare bani pot depăşi pe cei azoici.

In general, solubilizarea coloranţilor de cadă, respectiv obţinerea leucoderivatului prin reducere, nu se poate face în condiţii bune decît utilizînd colorantul sub o formă fizică cît mai fină pe care o poate căpăta prin diferite metode.

Formele cristaline rezultate din solvenţi sau coloranţii scoşi din uscătoare nu se pot transforma în leucoderivaţi solubili.

Purificarea coloranţilor de cadă este dificilă fiind puţin solubili în solvenţi organici obişnuiţi. In schimb impurităţile avînd greutate moleculară mai mică se solubilizează mai uşor, îndepărtîndu-se. Mulţi solvenţi organici, cu punct de fierbere ridicat, ca policlorurile benzenului, fenoli, oresoli, orto-clorfenoli, nitrobenzen, chinolina, dizolvă coloranţii prin fierbere sub reflux. Din soluţiile filtrate colorantul cristalizează. Solvenţii fiind toxici necesită precauţii speciale.

Unii coloranţi agitaţi timp mai îndelungat cu acid sulfuric de 94,5-97,5% se dizolvă, apoi diluînd pînă la concentraţia de 92% acid sulfuric, colorantul depune cristalin urmat de filtrare uşoară. La încălzire majoritatea coloranţilor de cadă se

descompune fără a oferi punct de topire caracteristice.

Obţinerea sub formă de pulberi se face prin procedee mecanice de dezintegrare sau măcinare, folosind ca adaosuri dispersanţi, stabilizatori şi coloizi protectori.

In unele cazuri metoda de purificare constituie şi metoda de obţinere a formei fine.

Astfel colorantul uscat dizolvat în acid sulfuric concentrat, prin diluare se obţine formă fin disperată, care se reduce uşor la leucoderivat. Un grad înalt de dispersie a coloranţilor de cadă se obţine oxidînd soluţia alcalină a leucoderivatul în prezenţa coloizilor de protecţie.

Uneori este necesară purificarea nuanţei. Se poate realisa prin acţiunea unor agenţi de oxidare ca soluţia de bicromat de sodiu prin agitare la 90°C mai multe ore, sau cu soluţii de hipoclorit. De asemenea , la soluţia colorantului în acid sulfuric se adaugă nitrit de sodiu 0,2%, se tratează cu apă şi cu o altă porţie de nitrit, încăzind mai multe ore la 90°C.

Impurităţile oxidate rămîn în soluţia apoasă sau îşi pierd afinitatea faţă de fibră.

Coloranţii de cadă se pun în comerţ sub formă de pastă cu concentraţii de 10% sau pastă dublă cu concentraţii 20%.

Coloranţii livraţi sub formă de pulbere au de obicei concentraţia de 50% şi sînt uşor de dozat avînd concentraţia constantă.

Identificarea coloranţilor se face prin schimbarea culorii în condiţii determinate: culoarea soluţiei leucoderivatului, culoarea în soluţie de acid sulfuric adăugînd, în unele cazuri, persulfat de potasiu sau acid azotic. Alte criterii: solubilitatea în diverşi solvenţi sau fluorescenţa în anumiţi solvenţi.

Un amesteo de coloranţi se identifică mai greu. Pulberea

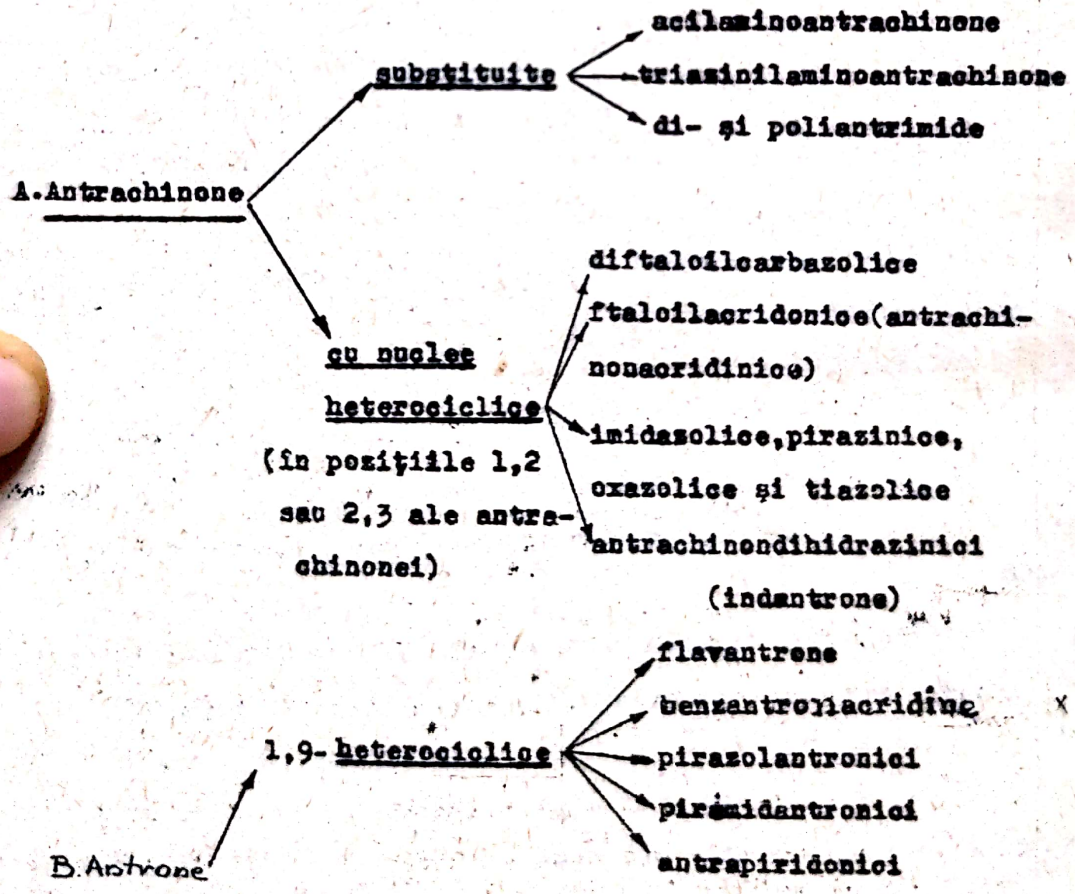
suflată în acid sulfuric dă naştere la puncte diferit colorate după natura coloranţilor din amestec.

Soluţia în acid sulfuric a unui amestec de coloranţi prin diluare progresivă poate sedimenta selectiv coloranţi individuali.

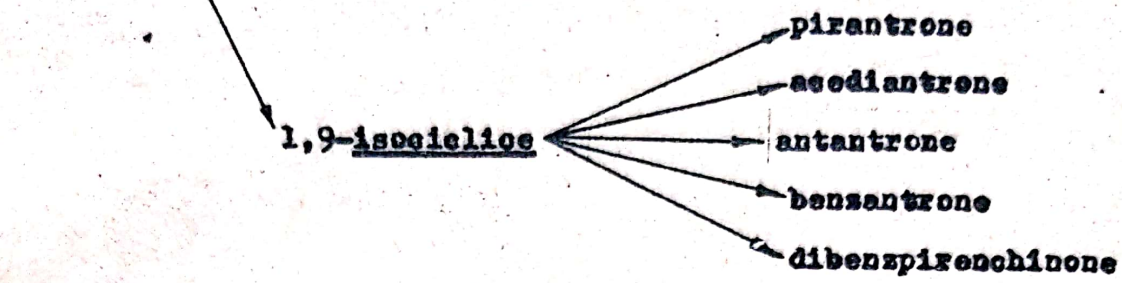
Se utilizează, de asemenea, metoda cromatografică de separare.

Pe fibră diferitele grupe de coloranţi se pot identifica prin tratare cu soluţii oxidante de permanganat de potasiu sau apă oxigenată.

Coloranţii antrachinonici de cadă au structuri foarte variate, care se pot grupa în două clase mari: antrachinone şi antrone.



B. Antrone



A. Antrachinone

1. Antrachinone substituite

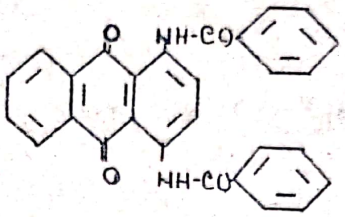
a) Acilaminoantrachinonele cuprind game de culori galbene, oranj roşu, bordo, violet. Este necesar ca cel puţin una sau mai multe grupe acilaminice să se afle în poziţia alfa a nucleului antrachinonic.

Acilaminoantrachinonele se pot acila şi cu acizii alifatici inferiori monocarboxilici, dar coloranţii rezultaţi nu dau culori intense şi nu au substantivitate suficientă. In molecula coloranţilor acilaminoantrachinonici pot fi prezente şi alte grupe: $-NH_2$, $-OH$, $-OCH_3$, $-Cl$.

Pentru a obţine efecte coloristice acceptabile în practică, pentru acilare se foloseşte clorura de benzoil, apoi resturi de acizi bibazici: oxalic, succinic, acizii izoftalic şi tereftalic, clorura de cianuril etc. Pentru acilare se folosesc clorurile acide corespunzătoare. Acilarea se face în solvenţi inerţi: nitrobenzen, o-diclorbenzen, la temperaturi de 150-190°C, în prezenţa unei substanţe care leagă acidul clorhidric, ca acetat de sodiu, carbonat de sodiu, oxid de magneziu ş.a.

In procese similare se obţine o serie largă de coloranţi. Exemplele care urmează prezintă importanţă practică, permiţînd şi unele consideraţii teoretice.

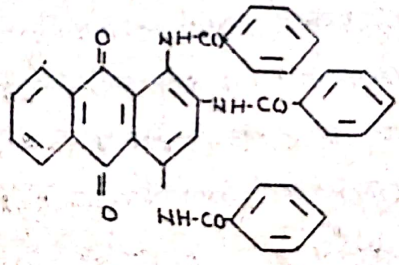
Indantren roşu 5GK (Calendon roşu 5G)



Colorantul vopseşte bumbacul şi lîna din cadă violetă în roşu-gălbui, cu rezistenţă la lumină 7-8, la clor 4.

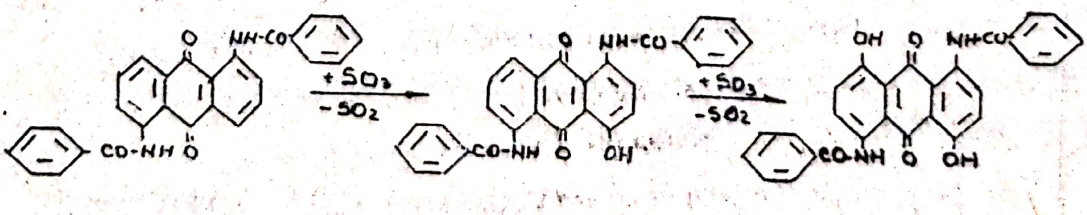
Algol bordo 2B are grupele benzoilaminice în poziţiile 1,5.

Introducînd în colorantul Indantren roşu 5GK o a treia grupă benzoilică în poziţie β se deschide culoarea (hipsocromie). Acesta este colorantul Indantren oranj RRK:



Culoarea se adînceşte (batocromie) introducînd grupa hidroxilaminică sau metoxilică în poziţie 1,4 faţă de grupa acilaminică.

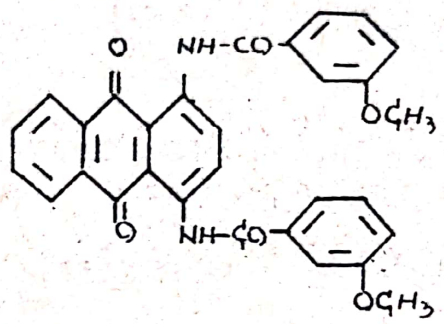
Algol roz BBK se obţine prin oxidarea 1,5-dibenzoilaminoantrachinonei cu oleum de 5%, la temperatură de 20-25°C.



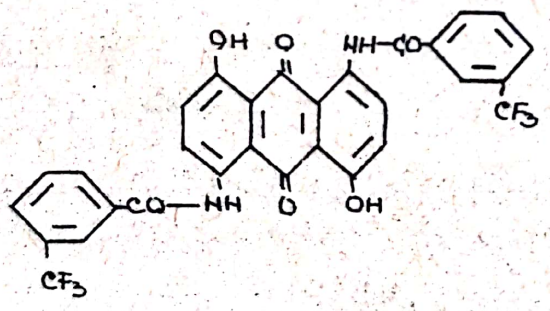
1,5-dibenzoilaminoantrachinona Algol roz BBK violet
(Algol bordo 2B)

Cu unii derivaţi de substituţie ai clorurii de benzoil se obţin coloranţi acilaminoantrachinonici cu nuanţe şi rezistenţe îmbunătăţite.

Indantren roşu BK se obţine cu clorură de m-metoxi-benzoil

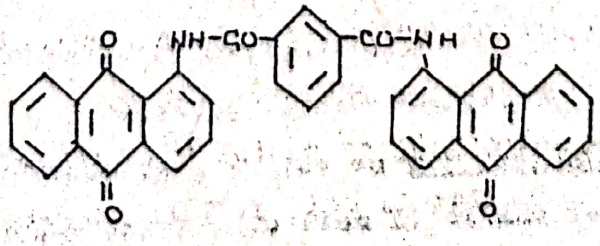


Indantren violet strălucitor F_3RK se foloseşte cu succes la vopsirea fibrelor de bumbac-vîscoză:



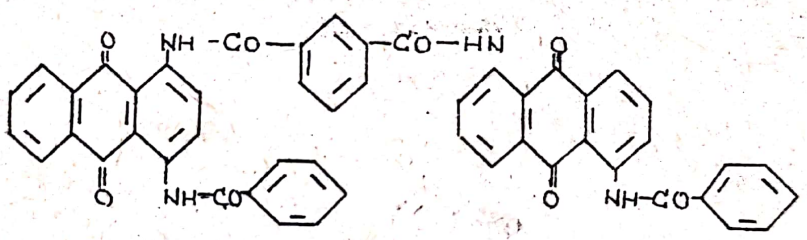
Cloranhidridele acizilor bibazici prin acilarea α-aminoantrachinonei duc la coloranţi valoroşi. Următorii doi coloranţi se remarcă prin puritatea nuanţei galbene:

Indantren galben 5GK se obţine cu diclorura acidului izoftalic (1 mol) şi α-aminoantrachinona (2 moli)



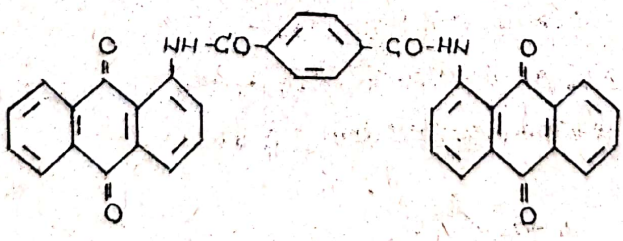
1-Aminoantrachinona (125 kg) se dizolvă în o-diclorbenzen (700 l) la temperatura de 145°C, sub agitare. In soluţia formată, la aceeaşi temperatură se introduce acid izoftalic (58 kg) solvit în o-diclorbenzen (58 l). Se agită o oră la 145°C, se răceşte la 30°C, se filtrează, se spală cu o-diclorbenzen, se usucă la presiune redusă, obţinîndu-se colorantul (148 kg), randament 92%.

Indantren oranj GG se obţine prin condensarea cloranhidridei acidului izoftalic cu 1-amino-4-benzoilamino-antrachinonă şi 1-amino-5-benzoilamino-antrachinonă:



Colorantul are bună rezistenţă fără a provoca slăbirea fibrei sub acţiunea luminii.

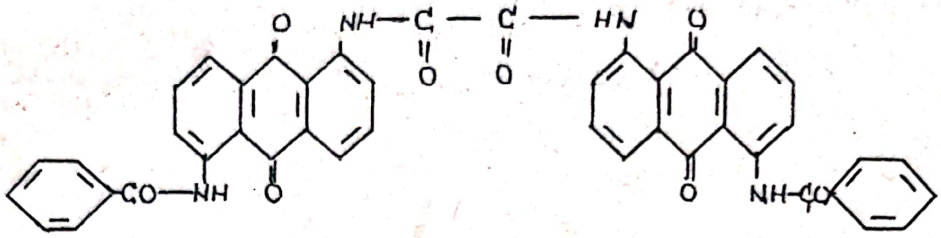
Paraden galben 5GK se obţine cu acid tereftalic



Este unul din coloranţii acilaminoantrachinoniei cei mai apreciaţi pentru puritatea nuanţei galbene.

Indantren galben 3GT se obţine prin condensarea dicloranhidridei acidului oxalic (1 mol) cu 1-amino-5-benzoilamino-

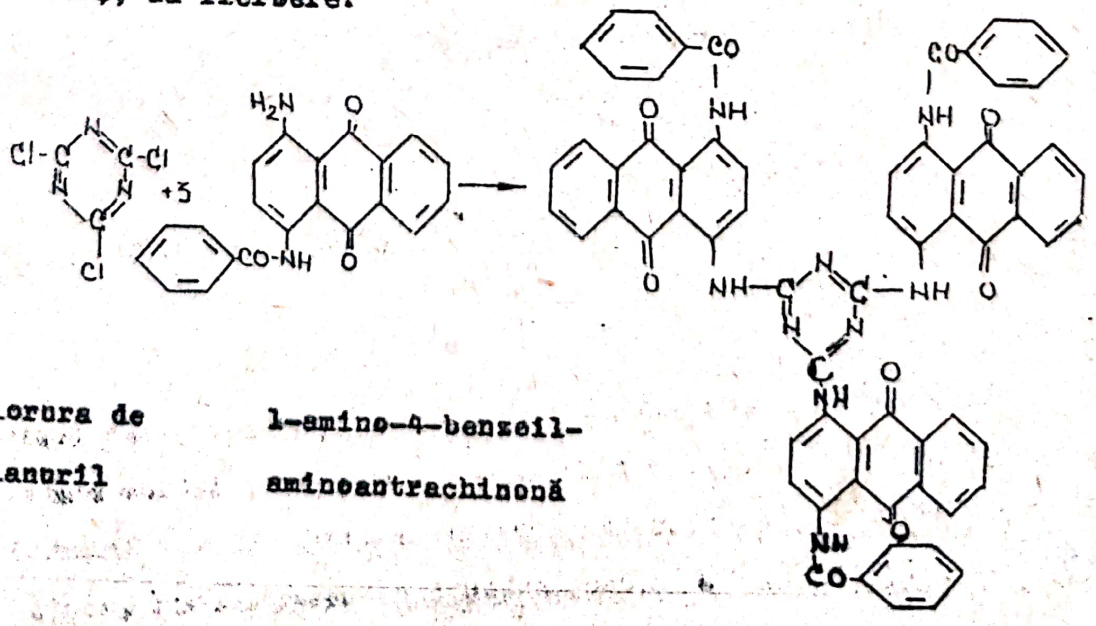
antrachinonă (2 moli), în mediu de nitrobenzen:



b) Triazinil-amino-antrachinone

Prin condensarea clorurii de cianuril cu 1-aminoantrachinonă și derivații ei se obțin coloranți galbeni până la roșu, cu bune calități coloristice. Condensarea aminoantrachinonelor cu clorura de cianuril se face în solvenți inerți: nitrobenzen, diclorbenzen, tetralină, pentru înlocuirea a doi atomi de clor; al treilea atom de clor se înlocuiește prin topire, în prezența catalizatorilor CuCl, deseori folosind ca mediu-solvent fenolul sau crezolii.

Roșu Cibanon 4B se obține din 1-amino-4-benzoilamino-antrachinonă (3 moli) și clorură de cianuril (1 mol), în mediu de fenol, la fierbere:

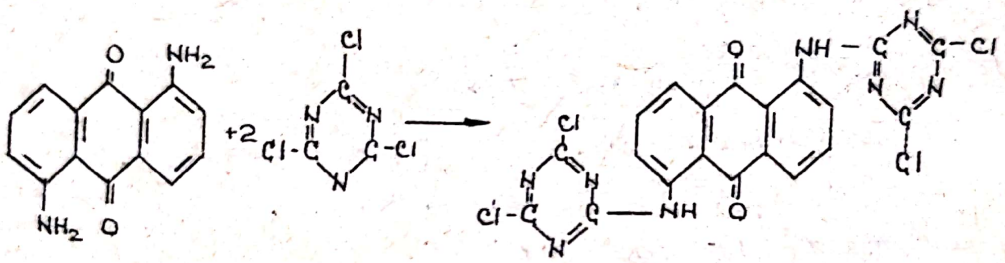


Clorura de cianuril

1-amino-4-benzoil-aminoantrachinonă

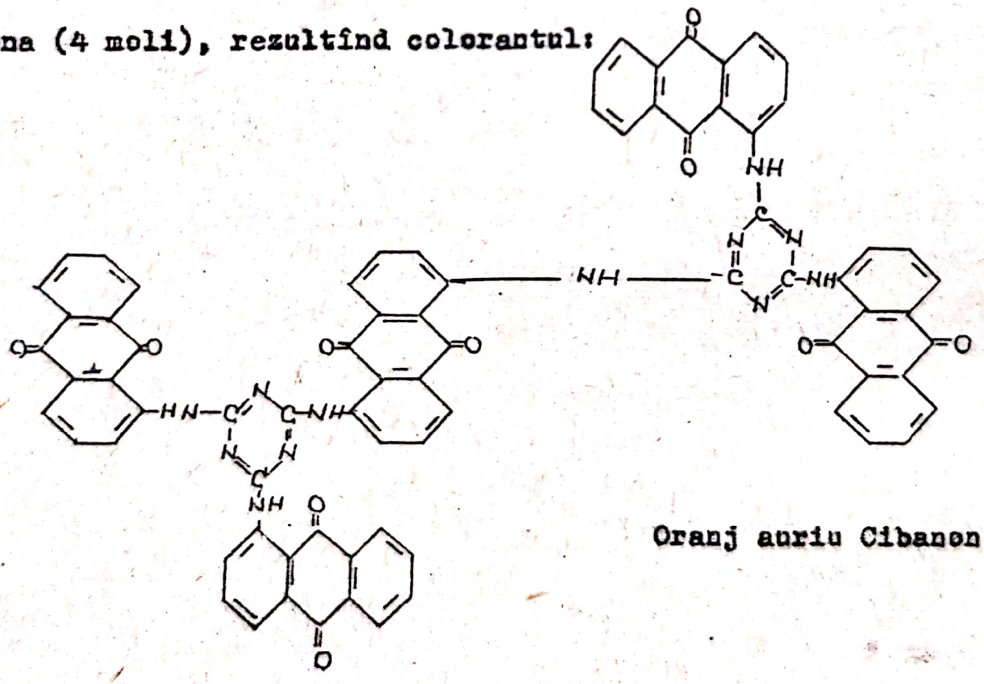
Este un colorant roşu-albăstrui important.

Oranj auriu Cibanon 2G este un colorant complicat, obţinut prin condensarea 1,5-diamino-antrachinonei (1 mol) cu clorura de cianuril (2 moli), apoi cei patru atomi de clor cianurilici reacţionează cu 1-amino-antrachinona, conform schemei secunde:



I

Compusul (I) reacţionează mai departe cu 1-amino-antrachinona (4 moli), rezultînd colorantul:



Oranj auriu Cibanon 2G

Prin acilare cu fosgen a β -amino-antrachinonei se obţine colorantul Algol galben 4GK, care nu se aplică deoarece are puternic efect de fotosensibilizare asupra bumbacului. Fosgenul poate fi înlocuit cu tiofosgen, sulfură de carbon, xantogenaţi

şi uretani.

c) Coloranţi antrachinonilaminici (Antrimide)

Coloranţii acestei grupe conţin cel puţin două nuclee antrachinonice legate prin grupa iminică =NH. Au importanţă practică compuşii în care grupa iminică leagă nucleele antrachinonice în poziţiile α - α' - sau α - β'. Antrimidele β - β' sînt lipsite de substantivitate şi, deci, fără importanţă. In seria antrimidelor se întîlnesc nuanţe roşii, bordo şi gri cu însuşiri tinctoriale cu atît mai bune cu cît şi molecula conţine mai multe grupe iminice.

Obţinerea poliantrimidelor se face condensînd halogenantrachinone cu amino-antrachinonă, în mediu de nitrobenzen, la fierbere. Se tratează un derivat poliaminic cu un derivat monohalogenat sau se tratează un derivat polihalogenat cu o monomină.

In reacţie se degajă acid halogenat, care se fixează cu una din substanţele: carbonat de sodiu anhidru, praf de cupru, acetat de sodiu, topit.

Nitrobenzenul poate fi înlocuit cu alt solvent inert, cu punct de fierbere adecvat (naftalina topită).

Cuprul poate fi înlocuit cu clorură cuproasă Cu_2Cl_2 sau sulfat de cupru.

Temperatura de reacţie depinde de punctul de fierbere sub reflux al solventului ales (în jur de 200°C).

Timpul de reacţie este uneori de 24 ore.

Legătura iminică se realizează mai uşor în poziţiile α-α'

In reacţiile α - β' care merg mai greu, se preferă condensarea derivatului β -halogenat cu α -amina.

Sinteza antrimidelor are loc în condiţii de mare toxicitate. Antrimidele formate se află în soluţiile fierbinţi de

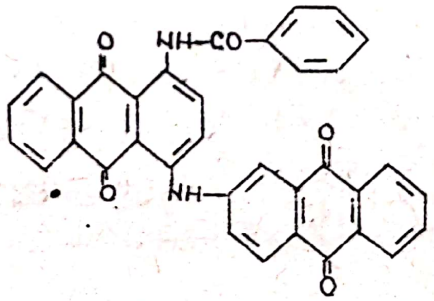
nitrobenzen sau naftalină topită ai cărei vaperi sînt inflamabili la temperaturi ridicate.

Indepărtarea impurităţilor (compuşi nereacţionaţi) se face cu aceeaşi solvenţi menţionaţi, la temperaturi înalte, pentru a putea filtra.

Filtrarea soluţiilor se face sub presiune de azot, în filtre-presă închise şi cu tiraj pentru a proteja muncitorii de acţiunea vaporilor toxici (nitrobenzenul provoacă cianoză).

Pentru a înlătura mediul toxic se caută folosirea altor metode, fără solvent. In acest caz halogen-antrachinona şi amino-antrachinona se încălzesc cu carbonat de sodiu, în cuptoare rotative, la temperaturi de 200-220°C, mai multe ore, pînă la încetarea degajării vaporilor de apă şi a bioxidului de carbon.

Indantrencorint RK

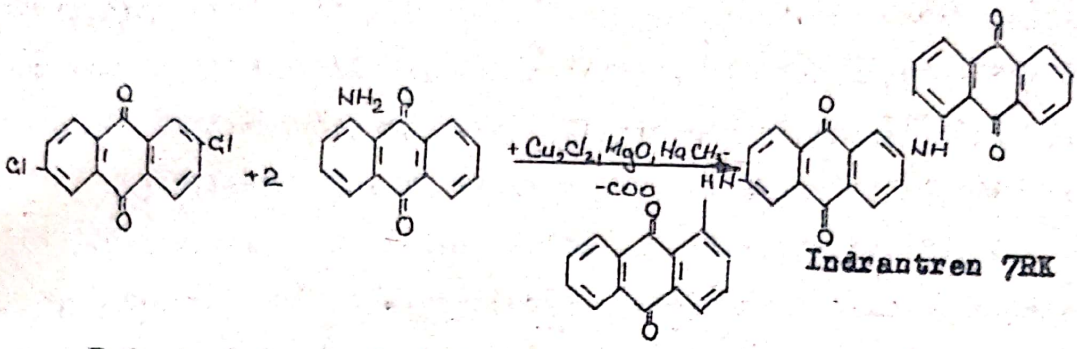


Se obţine condensînd 1-amino-4-benzoilamino-antrachinona cu 2-clor-antrachinona, în soluţie de naftalină, la 205°C, timp de 8 ore, în prezenţă de acetat de sodiu anhidru, carbonat de sodiu, praf de cupru şi acetat de cupru.

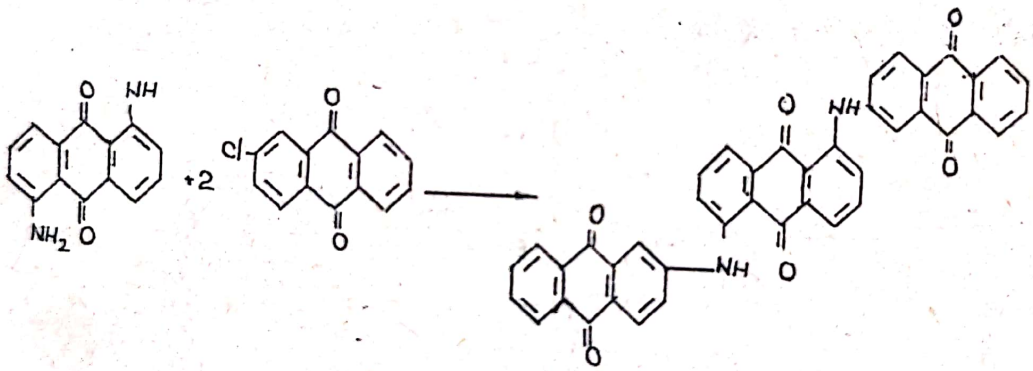
Rezistenţa superioare posedă coloranţii cu trei resturi antrachinonice legate cu două grupe iminice (traintrimide).

Indantrenorani 7RK se obţine prin încălzirea 2,6-diclorantrachinonei cu doi moli 1-aminoantrachinonă, în naftalină topită, în prezenţă clorurii cuproase, oxidului de magneziu şi acetatului de sodiu.

Colorantul vopseşte în nuanţă galben-roşcat, cu rezistenţă, în general, bună. Se obţine după schema:



Indantren bordo B este izomer cu Indantren 7RK şi se obţine condensînd 2-clorantrachinona cu 1,5-diaminoantrachinona



2. Antrachinone cu inele heterociclice externe în pozitiile 1,2 şi 2,3 ale antrachinonei

a) Derivaţi diftaloil carbazolici

Importanţa antrimidelor a scăzut parţial deoarece unele antrimide $\mathcal{L}$-$\mathcal{L}'$ sînt capabile de transformare în coloranţi carbozolici cu însuşiri tinctoriale superioare de egalizare şi rezistenţă la lumină, prelucrări umede şi clor. In seria carbozolică se întîlnesc nuanţele oranj, kaki, brun şi oliv.

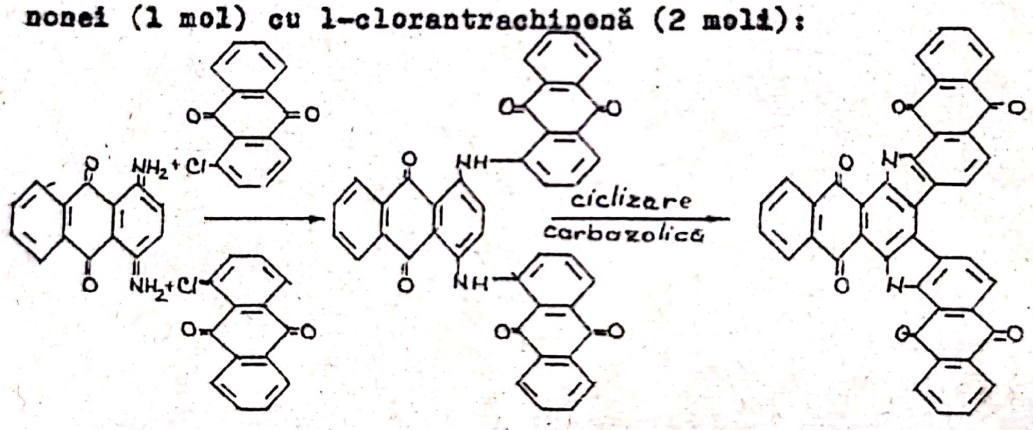
Ciclizarea carbozolică se face uşor la antrimidele substituite cu grupa benzoilaminică, în poziţiile 4 sau 5 faţă de grupa iminică şi, în general, decurge mai greu la antrimidele

de plecare nesubstituite.

Obţinerea nuanţelor pure necesită îndepărtarea produselor secundare ale reacţiei. Indepărtarea se face prin oxidare energică cu bieromat de potasiu şi acid sulfuric diluat sau cu o soluţie alcalină de hipoclorit. Impurităţile sensibile la oxidare trec în produse solubile, care se îndepărtează.

Adîncirea culorii de la galben spre brun are loc prin creşterea numărului de cicluri pirolice legate de aceeaşi moleculă de antrachinonă prin grupele inimice =NH din poziţiile 1,4.

Indantren brun BR se obţine prin ciclizarea carbazolică a triantrimidei obţinute prin condensarea 1,4-diaminoantrachinonei (1 mol) cu 1-clorantrachinonă (2 moli):



1,1',4,1" - triantrimidă indantren brun BR

Obţinerea triantrimidei se face încălzind la 190°C amestecul de aminoantrachinonă, clorantrachinonă, sodă calcinată şi acetat de sodiu, în mediu de nitrobenzen; se adaugă pulbere de cupru, se ridică temperatura la 205-210°C, timp de 5 ore, apoi se distilă nitrobenzenul pentru recuperare. Reziduul se fierbe cu o soluţie 2% acid clorhidric, se filtrează, se spală şi se usucă.

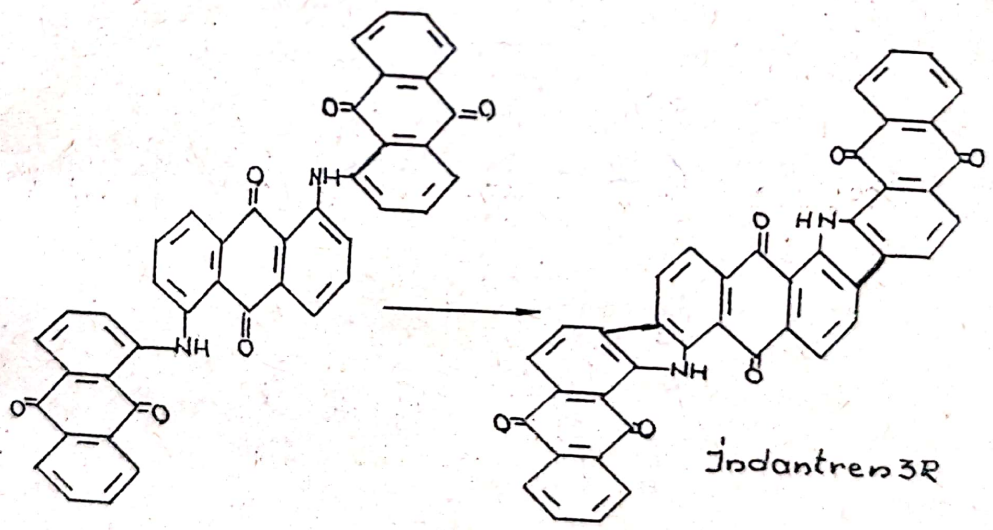
Carbazolizarea se face în vas emailat, în care se introduc baze piridinice (p.f. 140-144°C) şi clorură de aluminiu, se

încălzește la 70°C, pînă la obținerea soluției, apoi se ridică temperatura la 100°C și se introduce triantrimida, în porțiuni mici, continuînd agitarea circa 1 oră, la 130-135°C, pînă cînd o probă din amestecul de reacție corespunde la culoare cu etalonul.

Conținutul se trece în apă, se adaugă soluție de hidroxid de sodiu și soluție de hipoclorit de sodiu, fiebînd 1 oră. Se adaugă soluție de bisulfit de sodiu pentru distrugerea excesului de hipoclorit, se filtrează și se spală cu multă apă.

La coloranții cu grupele iminice (-NH-) în pozițiile 1,5 și 1,8 adîncirea culorii este puțin favorizată.

Indantren galben 3R se obține prin carbazolizarea triantrimidei obținute din 1,5-diclorantrachinonă (1 mol) și 1-aminoantrachinonă (2 moli):

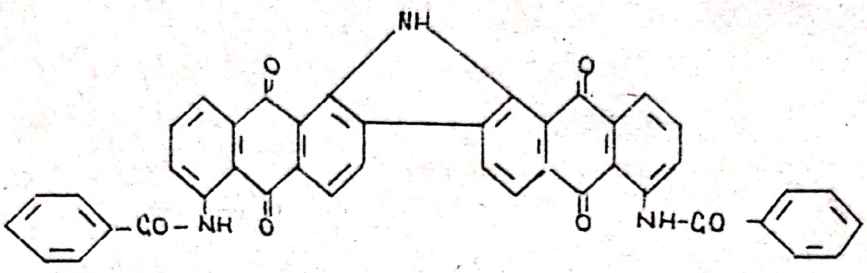


triantrimidă

Pentru adîncirea culorii și obținerea de coloranți, în special bruni și oliv, se introduce în molecula colorantului grupe acilaminice. Folosind aceeași diantrimidă de bază (α-α'-diantrimidă), în funcție de pozițiile pe care le ocupă grupa

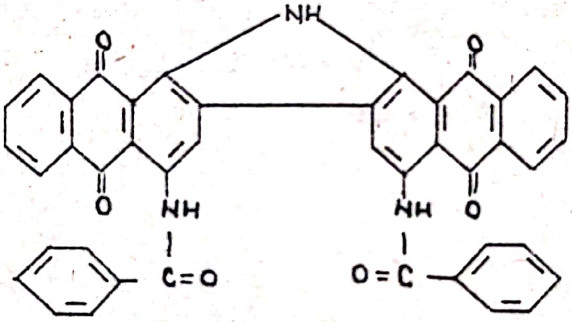
iminică, culoarea variază ca în exemplele de mai jos:

Indantren oranj auriu 3G (derivat 5,5'-dibenzoildiaminic)

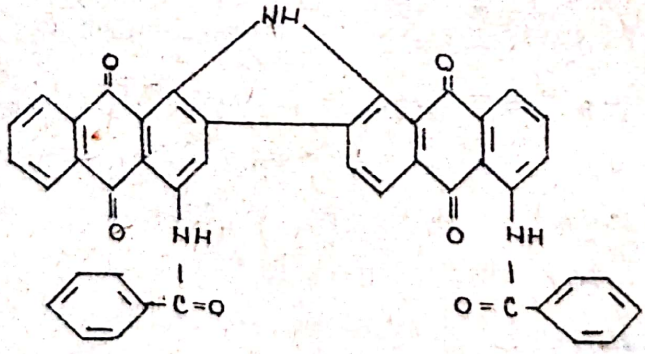


Colorantul nu slăbeşte rezistenţa bumbacului supus insolaţiei.

Indantren oliv R (derivat 4,4'-dibenzoil-diaminic)



Indantren brun R (derivat 4,5'-dibenzoildiaminic)



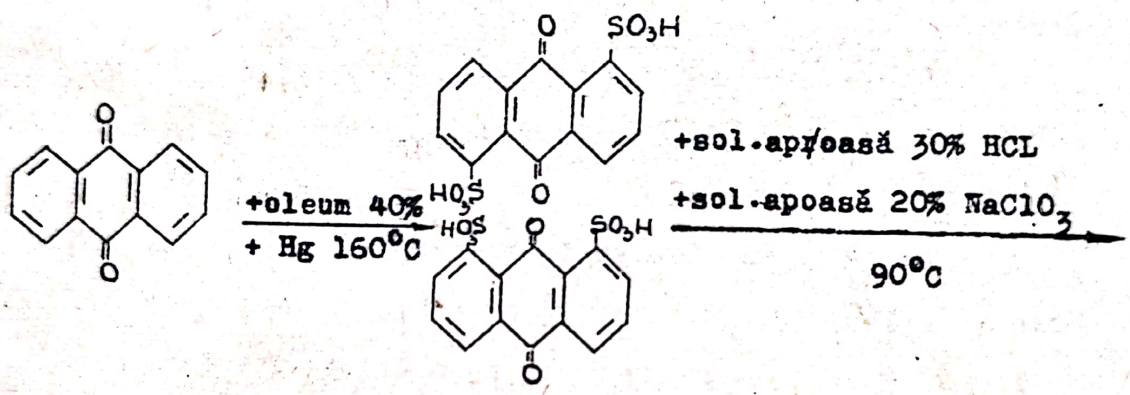
Ciclizarea carbazolică a antrimidelor benzoilaminice se face mai uşor decît în cazul antrimidelor nesubstituite.

Creşterea rezistenţei coloranţilor faţă de agenţii exteriori şi, în special faţă de prelucrările alcaline, la fierbere,

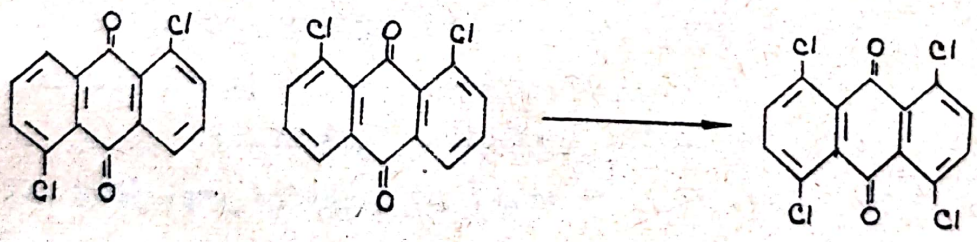
se obţine prin creşterea de resturi antrachinonice din molecula coloranţilor carbazolici.

Indantren kaki GG este un colorant pentaantrimidic tetracarbazolic deosebit de valoros. Vopseşte bumbacul în culoare verzui-kaki, cu rezistenţe foarte bune faţă de agenţii exteriori. În 1943, în S.U.A. producţia a fost de 4,5 milioane kg (concentraţie 12,5%), în valoare de peste 11 milioane dolari.

Sinteza colorantului se face conform schemei:



amestec de acizi 1,5 şi 1,8-antrachinondisulfonici

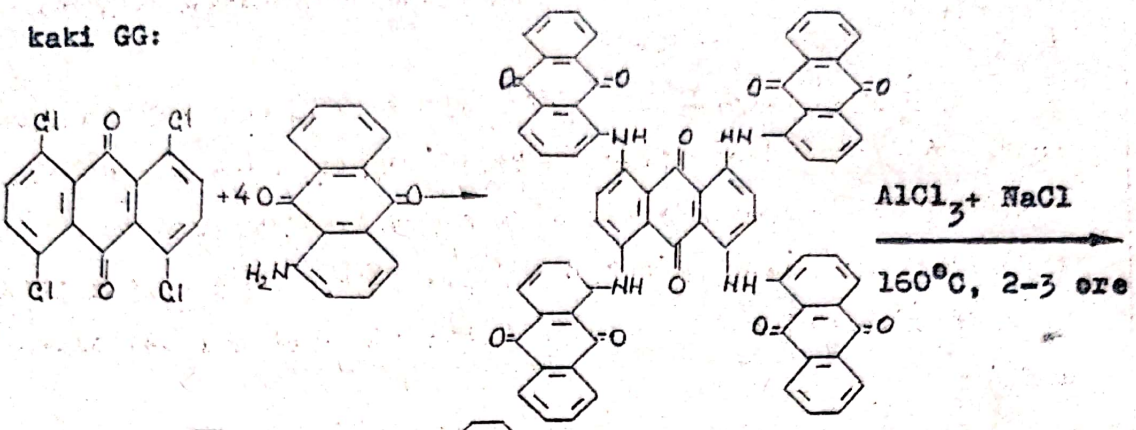


amestec de 1,5 şi 1,8 diclorantrachinona

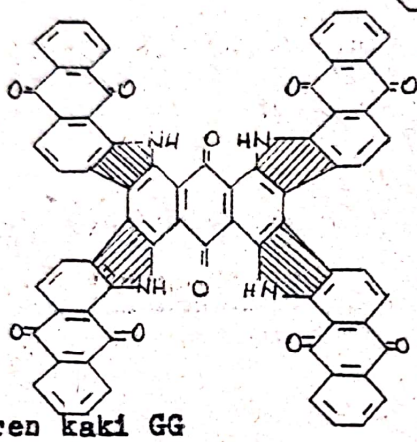
1,4,5,8-tetracloroantrachinona

Dintr-un mol tetraclorantrachinonă şi 4 moli α-antrachinonă se obţine pentaantrimida, care prin ciclizare carbazolică trece în pentaantrimidtetracarbazol, numit Indantren

kaki GG:



pentaantrimidă



Indantren kaki GG

Fabricarea pentantrimidei are loc în vas de cupru (2 m^3), în care se introduce nitrobenzen (1890 kg), se încălzeşte la 200-205°C, apoi, sub agitare, se introduce tetraclorantrachinonă (80 kg), α - aminoantrachinonă (206 kg) şi carbonat de sodiu calcinat (60 kg). După omogenizare se adaugă pulbere de cupru (1,35 kg), continuînd încălzirea încă 12 ore.

O probă (circa 20 g) se spală cu ligroină rece (200 ml). Reziduul de la filtrare se extrage cu alcool fierbinte (10 ml). Filtratul alcoolic distilat cu vapori de apă lasă un reziduu care se tratează cu acid boric şi anhidridă acetică. Soluţia, la început de culoare roşie, trece în violet.

Se adaugă în masa de reacţie pulbere de cupru (1,35 kg), continuînd încălzirea 24 ore la 200-205°C. O probă executată ca mai sus trebuie să dea o culoare slab roşietică.

Masa de reacţie, împreună cu nitrobenzenul de la spălarea

vasului (50 kg) se trece într-un distilator. Sub presiune de 40 mm se înlătură cea mai mare parte din nitrobenzen, apoi se introduce azot şi se îndepărtează cu vapori de apă, în circa 16-18 ore, încă aproximativ 60 kg nitrobenzen, care se pierde. Reziduul filtrat la cald, spălat şi uscat la 100°C se macină, obţinîndu-se pentantrimida (270 kg), de puritate 90%, randament 96,4%.

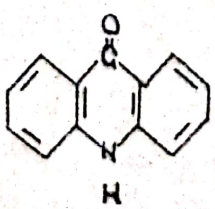
Obţinerea colorantului (carbazolizarea pentantrimidei) se face într-un malaxor, în care se introduce $AlCl_3$ (120 kg) şi NaCl (16 kg), se încălzeşte pînă cînd creşterea vîscozităţii împiedică agitarea, în jurul temperaturii de 125-135°C. Se introduce pentantrimidă (50 kg) continuînd încălzirea sub agitare, pînă la atingerea temperaturii de 150-155°C.

Două asemenea probe se introduc în apă (1200 l), se aduce amestecul la fierbere, cu abur, 2 ore, apoi se filtrează, se spală cu multă apă rece, circa 15 ore. Precipitatul se trece în apă (2000 l) acidulată cu acid sulfuric de 60% (120 kg), se ureă temperatura la 70°C, introducînd abur, se adaugă o soluţie de bicromat de sodiu (60 kg) în apă (300 l), menţinînd la aceeaşi temperatură 3-4 ore. După răcire şi spălare cu multă apă rece se obţine colorantul brut (98 kg), ceea ce corespunde la 90 kg colorant pur.

Alţi coloranţi antrachinonici heterociclici cu heterociclii legaţi în poziţiile 1,2 sau 2,3 ale antrachinonei:

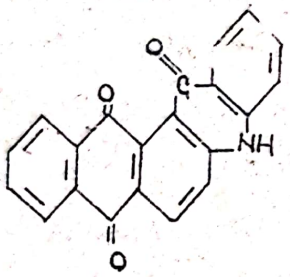
b) <u>Derivaţi ftaloilacridonici (antrachinonacridonici)</u>

Posedă în moleculă un nucleu acridonic:

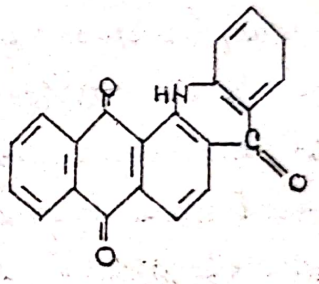


Coloranţii antrachinonacridonici au rezistenţe bune: la lumină 7, la clor 4, la fierbere alcalină numai 3, aceasta limitează în oarecare măsură utilizarea lor. In această serie se întîlnesc nuanţele oranj, roşu, violet, albastru, verde, brun şi kaki.

După poziţia grupei carbonilice (=C=O) în nucleul antrachinonic se deosebesc două tipuri de compuşi: 1,2-antrachinonacridonici (I) şi 2,1-antrachinonacridonici (II):



(I) 1,2-

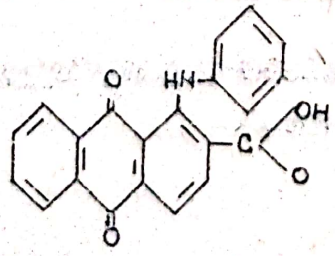


(II) 2,1-

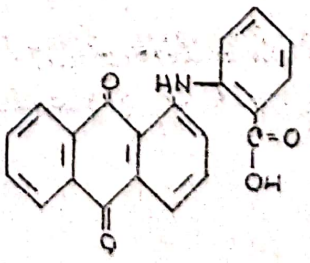
Derivaţii 1,2-antrachinonacridonici sînt lipsiţi de importanţă tinctorială din cauza afinităţii neglijabile faţă de fibră.

2,1-Antrachinonacridona ca atare vopseşte bumbacul în roşu din baie albastru-violet. Introducînd grupă aminică în poziţia 4 a nucleului antrachinonic culoarea se adînceşte la albastru.

2,1-Antrachinonacridonele şi derivaţii se pot obţine plecînd fie de la acizii 1-arilaminoantrachinon-2-carboxilic (III), fie de la acizii 1-arilaminoantrachinon-2'-carboxilic (IV):



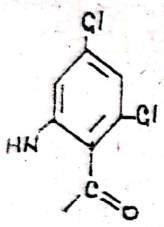
III



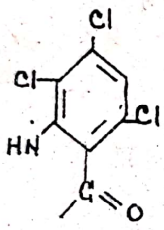
IV

Compuşii (III) şi (IV) se obţin prin condensarea acidului 1-clorantrachinon-2-carboxilic cu anilina, a 1-clorantrachinonei cu acidul antranilic sau 1-aminoantrachinonei cu acidul o-clorbenzoic.

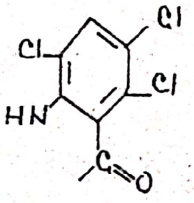
Coloranţii de cadă 2,1-antrachinonacridonici halogenaţi se obţin fie prin halogenarea directă a colorantului, fie plecînd de la intermediari halogenaţi. Adîncirea culorii se obţine introducînd clorul în nucleul benzenic în poziţia para faţă de grupa iminică, cum rezultă din schemele:



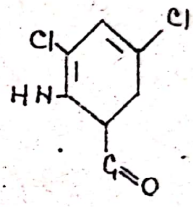
oranj



oranj



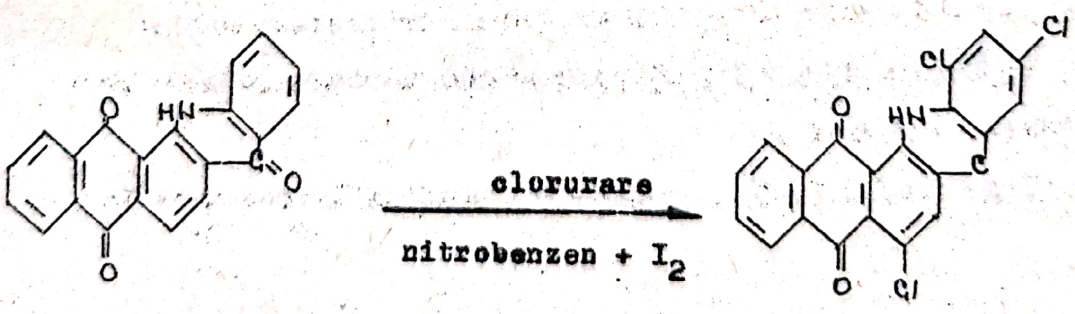
roşu



roşu-violet

Antrachinonacridonele care conţin nuclee benzenice sau naftalinice la halogenare primesc halogenul numai în aceste nuclee.

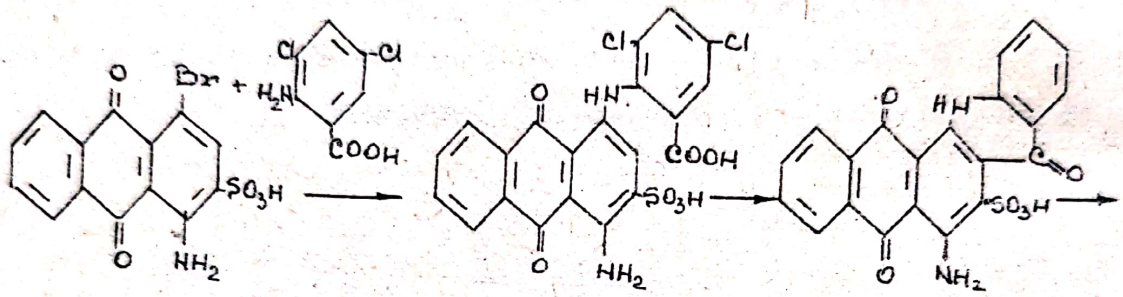
Indantren roşu-violet RRK conţine clor în nucleul antrachinonic. In acest caz clorurarea se face în nitrobenzen, în prezenţa iodului:

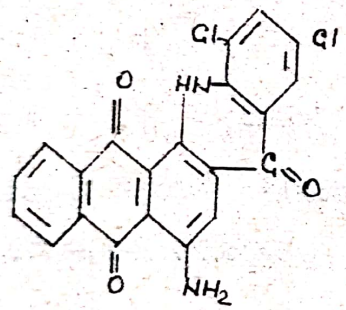


Indantren roşu-violet RRK

Inlocuind atomul de clor din poziţia 4 a nucleului antrachinonic cu grupa aminică nuanţa virează spre albastru.

Indantren albastru 8GK se obţine prin arilaminarea acidului bromaminic cu acidul 3,5-diclorantranilic, urmată de ciclizare acridonică şi desulfonarea grupei sulfonice prin încălzire cu soluţie alcalină de hidrosulfit de sodiu:



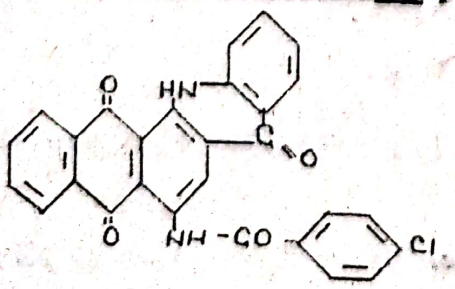


Indantren albastru 8GH

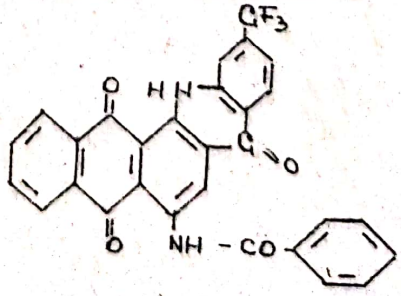
Benzoilarea grupei aminice din poziţia 4 a nucleului antrachinonic duce la coloranţi valoroşi din această serie:

Indantren albastru CLN poate vopsi dintr-o cadă cu temperatură mai ridicată.

Indantren albastru FG posedă rezistenţă deosebită la



Indantren albastru CLN

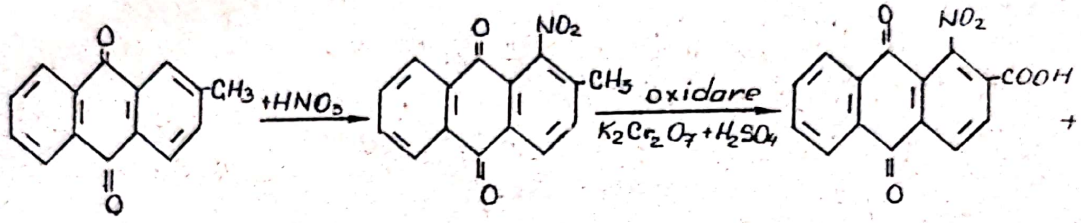


Indantren albastru FG

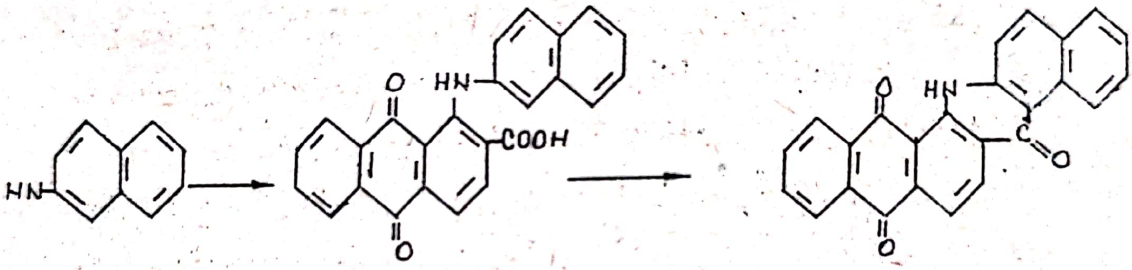
lumină

Indantren roşu RK este un colorant 2,1-naftacridonic.

Se obţine după schema:



2-metilantrachinona



β-naftilamină Indantren roşu RK

2-Metilantrachinona (1 mol) solvită în acid sulfuric (20 moli) aşa cum rezultă de la sinteza din anhidridă ftalică şi toulen se diluează cu acid sulfuric de 77% (7 moli), se răceşte la 10°C şi se nitrează cu amestec nitrant de compoziţia: H_2SO_4 - 60%, HNO_3 - 20%, H_2O - 20%, se ridică temperatura la 95°C, apoi se răceşte încet la 30°C, agitînd periodic. 1-Nitro-2-metilantrachinona se filtrează, se spală cu acid sulfuric de 77%, apoi cu apă şi se usucă la 90°C.

Oxidarea se face introducînd 1-nitro-2-metilantrachinona în acid sulfuric de 77% (40 moli), se încălzeşte la 56°C şi se adaugă treptat bicromat de sodiu (2 moli), sub formă de soluţie concentrată, astfel încît temperatura să urce la 55°C, apoi se încălzeşte la 65°C, agitînd 24 ore, se adaugă gheaţă şi apă, iar precipitatul format se filtrează pe nuce. Precipitatul con-

ține acid 1-nitroantrachinon-2-carboxilic și 1-nitro-2-metil-antrachinonă netransformată. Precipitatul se tratează cu apă alcalinizată cu hidroxid de sodiu, la 90°C, acidul 1-nitro-antrachinon-2-carboxilic trece în soluție, ca sare de sodiu, și se separă, prin filtrare, de 1-nitro-2-metilantrachinona, care se spală cu apă.

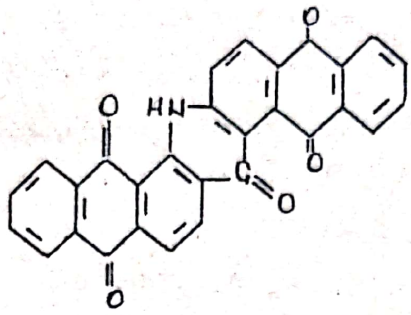
Soluția nitroantrachinon-carboxilatului de sodiu se acidulează cu acid sulfuric (0,9 moli), ca soluție 10%. Acidul 1-nitroantrachinon-2-carboxilic precipitat se centrifughează și se usucă.

Intr-un aparat de oțel emailat se introduce o-diclorbenzen (40 moli), apoi acid 1-nitroantrachinon-2-carboxilic (1 mol), β -naftilamină (2,5 moli) și triclorură de arsen (0,4 moli) și se încălzește treptat până la 185°C.

La 150-153°C se - îndepărtează o parte din o-diclorbenzen cu vapori de apă și se trece condensatul într-o soluție alcalinizată cu sodă pentru reținerea triclorurii de arsen aflată în distilat.

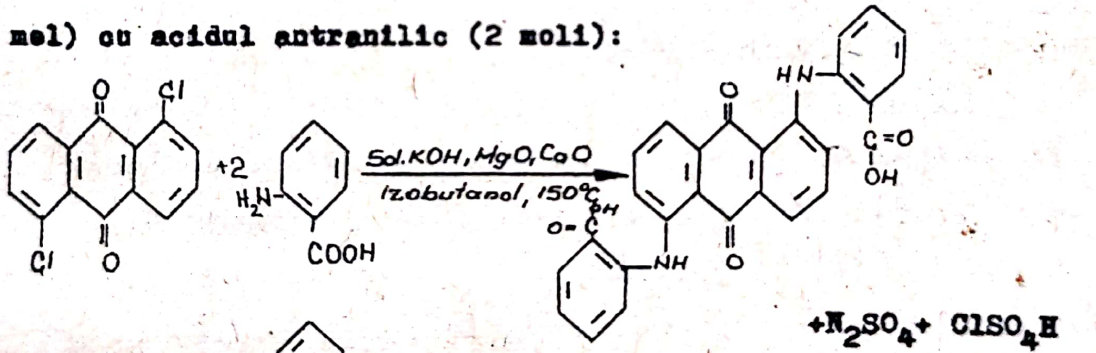
Masa de reacție se aduce sub agitare la 185°C, apoi se răcește la 170°C, se oprește agitatorul, se răcește la 120°C, apoi sub presiune de azot se trece în alt vas, se răcește la 25°C și se filtrează colorantul Indantren roșu RK, la un filtru presă închis ermetic cu tiraj, pentru a înlătura vaporii otrăvitori de o-diclorbenzen și triclorură de arsen. Colorantul din filtru presă se amestecă cu apă și sodă calcinată 0,5 moli) și se înlătură cu vapori de apă o-diclorbenzenul rezidual. Suspensia colorantului se filtrează la filtru presă, unde se spală cu apă fierbinte, se usucă și se macină.

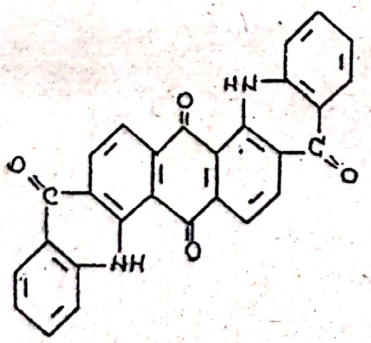
Indantren oranj F_3B este un colorant diantrachinona-eridonic.



Se obţine prin condensarea acidului 1-nitroantrachinon-2-carboxilic cu β -aminoantrachinonă, în o-diclorbenzen, la fierbere, în prezenţa carbonatului de sodiu, urmat de ciclizare sub acţiunea acidului sulfuric. Colorantul are bună rezistenţă la prelucrări alcaline (5).

<u>Indantren violet FFBN</u> este un colorant antrachinondiaeridonic, obţinîndu-se prin condensarea 1,5-diclorantrachinonei (1 mol) cu acidul antranilic (2 moli):





acid aeridilic

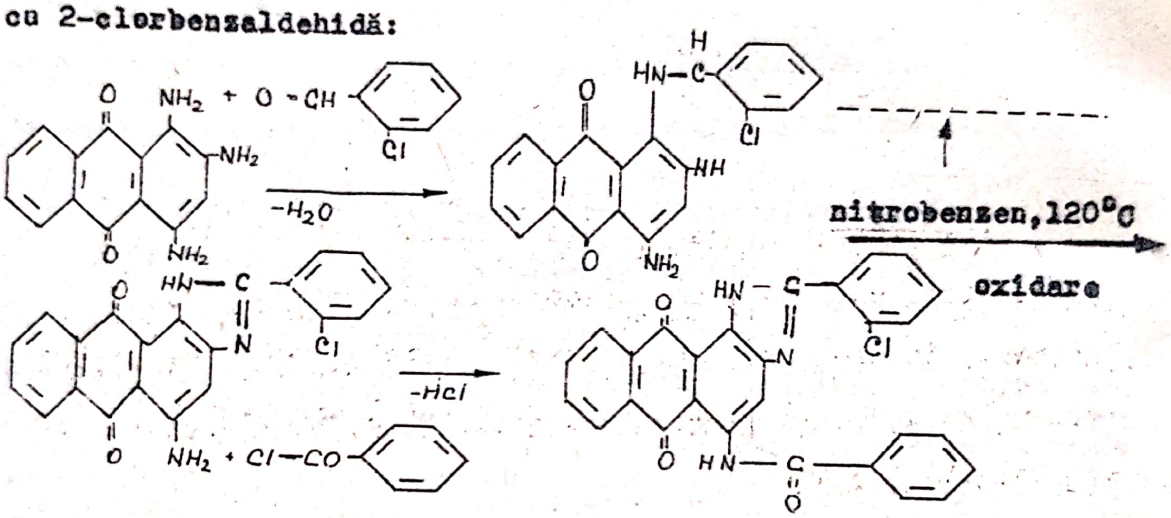
Indantren violet FFBN

Colorantul vopseşte în violet rezistent dintr-e cadă violet-albastră.

c) Derivaţi antrachinon: imidazolici, pirazinici, oxazolici şi tiazolici

- Derivaţii imidazolici, astăzi, numai apar în comerţ.

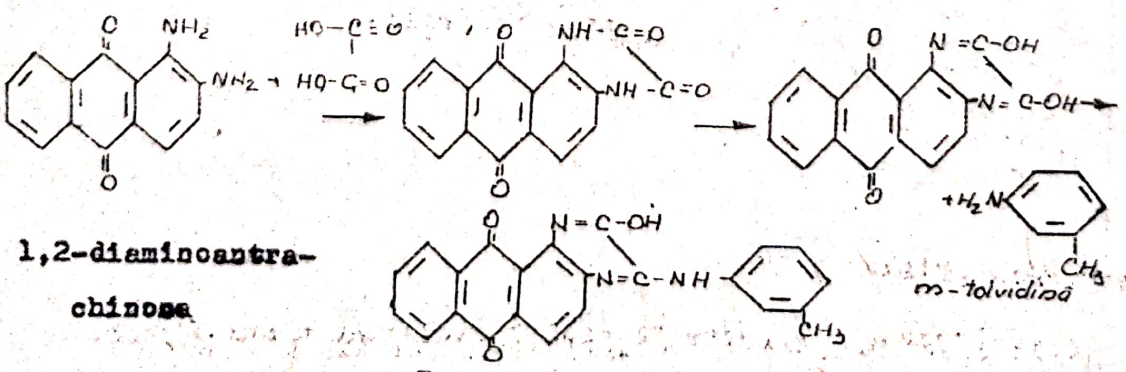
Indantren oranj RRK dă vopsiri rezistente la lumină şi spălat. Se obţine prin condensarea 1,2,4-triaminoantrachinonei cu 2-clorbenzaldehidă:



Indantren oranj RRK

- Derivaţi piraziniei

Indantren roşu strălucitor RK conţine un nucleu pirazinic condensat cu unul antrachinonic. Se obţine încălzind 1,2-diaminoantrachinona cu acid oxalic, la temperatura de 150°C; produsul obţinut se încălzeşte mai departe cu m-toluidină şi clorură de zinc, în nitrobenzen, în cîteva ore se formează colorantul, după schema:

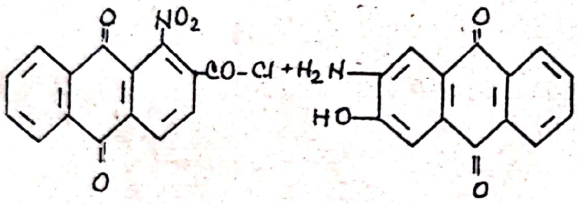


Indantren roşu strălucitor RK

Rezistenţele colorantului sînt remercabile, la lumină 7, clor, 5, mai slabe la prelucrări alcaline fierbinţi 3-4.

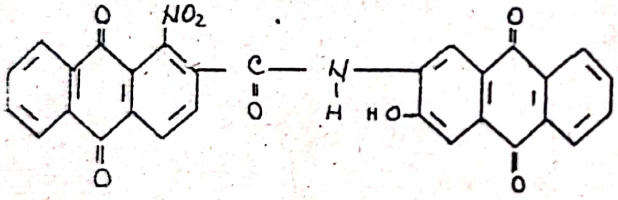
- Derivaţi oxazolici

Indantren roşu FBB este un colorant valoros, vopseşte în roşu-albăstrui cu strălucire deosebită şi foarte bună rezistenţă la lumină (6-7), fierbere alcalină (4-5), la clor 5. Se obţine prin condensarea clorurii acidului 1-nitroantrachinon-2-carboxilic cu 2-amino-hidroxiantrachinonă după schema:



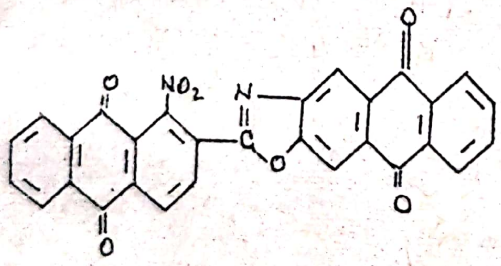
+ o-diclorbenzen+piridină

140°C, 5 ore



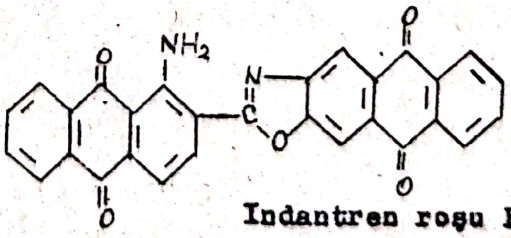
+ H_2SO_4 90%, 2 ore, 90-100°C

$-H_2O$, ciclizare oxazolică



+NH_3 15%, 125°C, 15 atm. 12 ore

Randament 95%



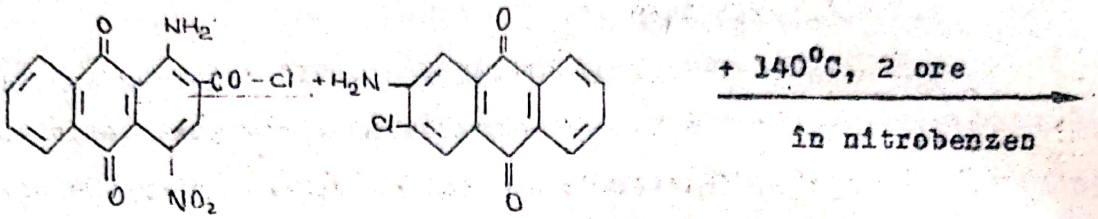
Indantren roşu FBB

- Derivaţi tiazolici

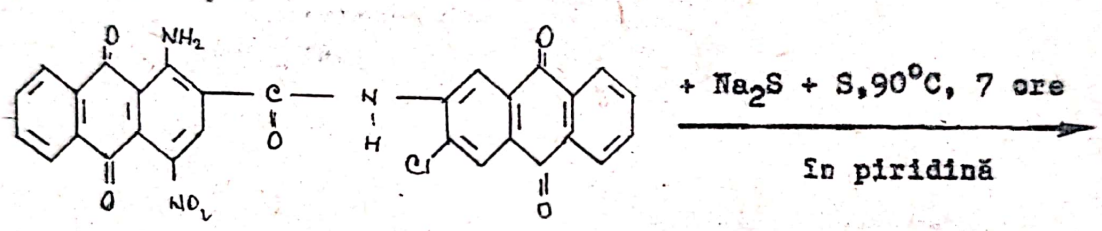
In această grupă se întîlnesc coloranţi de mare importanţă

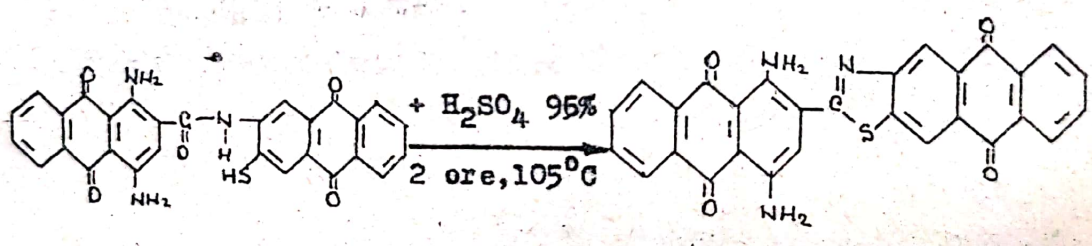
practică.

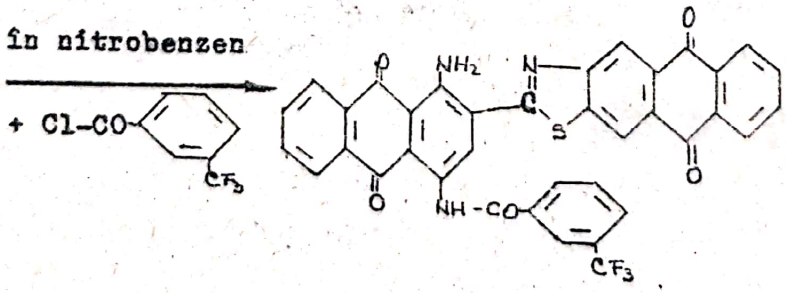
Indantren albastru CLB se obţine după schema:



clorura acidului 1-amino 4-nitroantrachinon-2-carboxilic







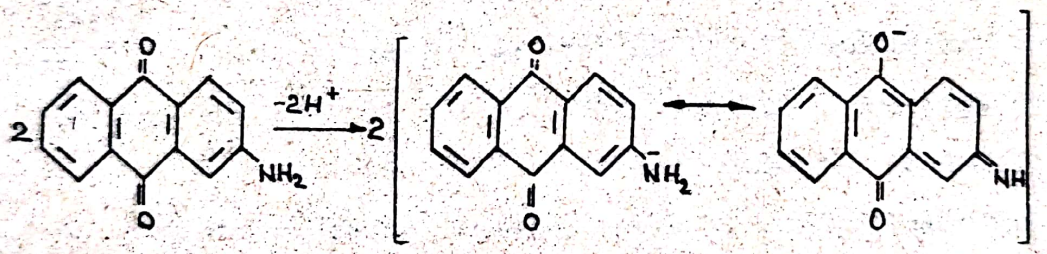
Indantren albastru CLB

Vopsirile cu acest colorant sînt rezistente la lumină şi la clor.

d) Antrachinondihidrazine (indantrone).

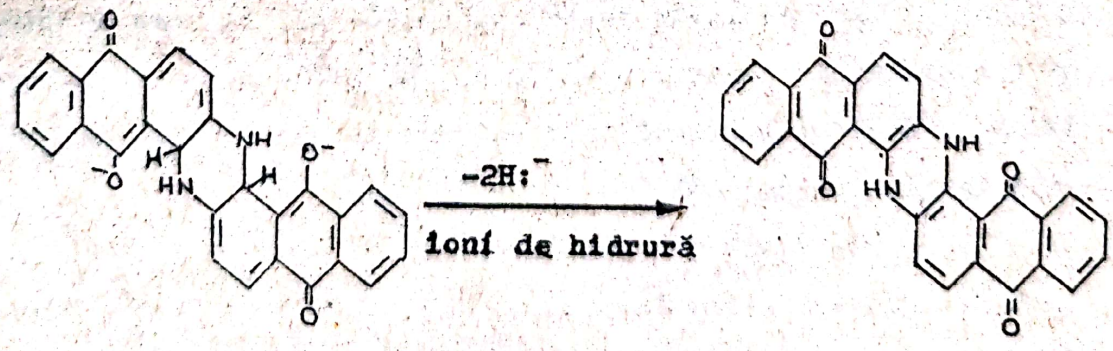
Indantrona (Albastru Indantren RS) este primul colorant de cadă, descoperit în 1901 de R.Bohn, prin topirea 2-aminoantrachinonei cu KOH. Alături de colorantul albastru (Indantrona) în topitură se formează secundar alizarina şi un colorant galben-Flavantrona.

S-au propus mai multe mecanisme de reacţie pentru a explica formarea Indantromei. După Bradley 2-aminoantrachinona se comportă ca un acid faţă de KOH, anume din grupa aminică se îndepărtează un proton, rezultînd un anion care se află în două forme electromere (I) şi (II) .



(I) (II)

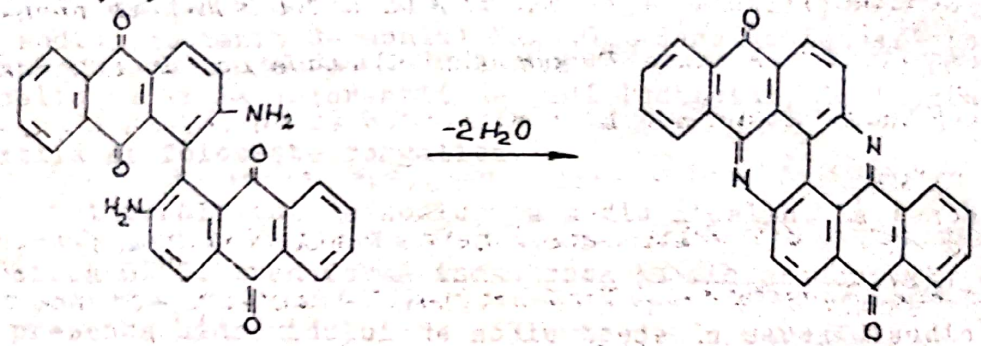
Anionul dimerizează rezultînd un dianion, care elimină oxidativ doi ioni de hidrură:



dianion

Indantronă

La temperatură mai ridicată (270°C) nucleele antrachinonice se leagă prin atomii de carbon 1,1', rezultînd compusul dinatrachinonilic (III) care prin deshidratare formează Flavantrona (IV)



(III)2,2'-diamino-1,1'-diantrachinonil (IV) Flavantrona

Fabricarea Indantronei are loc într-un aparat de oţel aliat cu nichel (0,5%) în care se topeşte un amesteo de KOH (670 kg), NaOH (270 kg), căruia i s-a adăugat apă (3-4 kg). In topitură se introduce acetat de sodiu anhidru (220 kg), se îndepărtează aerul cu azot, presiune de 0,1 atmosfere, se urcă temperatura la 180°C şi se introduce în 20 minute 2-aminoantrachinona (500 kg), cu puritate 85-87%. Se adaugă apoi nitrit de sodiu (60 kg), KOH (40 kg) şi NaOH (20 kg), în curs de 2-3 ore, menţinînd temperatura în jur de 220-225°C. Masa topită se introduce în alt vas peste multă apă (11000 l), la care se adaugă resturile din reactor spălate cu apă (2000 l), se răceşte la 45-48°C şi se tratează cu o soluţie de hidrosulfit de sodiu (750 kg soluţie de 14-15% - circa 100 kg).

Se agită 2 ore formîndu-se sarea de potasiu şi sodiu a leucoderivatului cristalizată. Se filtrează prin filtru rotativ, în atmosferă de azot, spălînd cu soluţie slabă de hidrosulfit, la temperatură de 25-30°C, pînă la apariţia coloraţiei

slab verzuie a filtratului. Leucoderivatul în prezenţa săruri-lor alcaline nu este în soluţie.

Pasta de la filtrare se introduce într-un aparat cauciucat cu apă (1000 l) se adaugă, sub agitare, hidroxid de sodiu (20 kg) soluţie de 50%), se ridică temperatura la 60°C şi se barbotează aer pentru oxidarea leucoderivatului şi precipitarea colorantului. După filtrare, colorantul se amestecă cu apă (2000 l) şi cu acid sulfuric de 96% (80 kg), se filtrează la filtru-presă, se spală la reacţie neutră şi se usucă. Randament 56,5%.

Astfel obţinut colorantul se livrează sub numele de Indantren albastru RS.

Indantren albastru RSN se obţine amestecînd pasta de la filtrare cu soluţie de Tamol (dispersant), uscare în uscător rotativ, amestecare cu carbonat de sodiu şi fosfat disodic, urmat de măcinare fină.

Indantren albastru R este colorantul Indantronă purificată prin dizolvare într-un amestec de acid sulfuric de 96% şi oleum de 20% şi precipitare prin vărsare în apă. Precipitatul este supus încă o dată aceleiaşi operaţii. In afară de acid sulfuric Indantrona se poate dizolva în chinolină sau o-diclorbenzen, putînd cristaliza sub formă de ace curbe cu strălucire metalică albăstruie.

Indantrona se foloseşte la vopsirea bumbacului, inului, vîscozei şi la imprimarea ţesăturilor de bumbac în frumoase nuanţe albastre-roşietice foarte rezistente la toate acţiunile, în afară de frecare şi clor.

- Vopsirea cu coloranţii de cadă antrachinonici

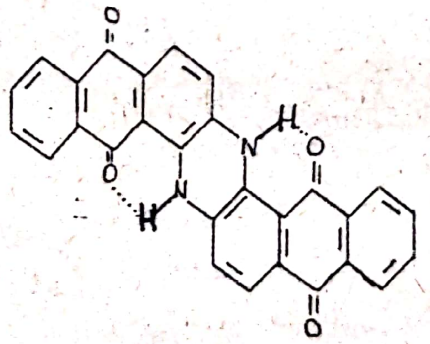
Factorii de care depinde obţinerea leucoderivatului solubil (cada) capabilă de a se fixa pe fibră şi de a se reoxida

la colorantul inițial sînt: calitățile agentului de reducere, timpul, temperatura și natura colorantului.

Ca orientare generală poate servi comportarea Indantronei. Agentul de reducere cel mai obișnuit este hidrosulfitul de sodiu (ditionit de sodiu) $Na_2S_2O_4$, care acționează în mediu alcalin ca și la coloranții de cadă indigoizi; în imprimeria textilă se folosește rongalita.

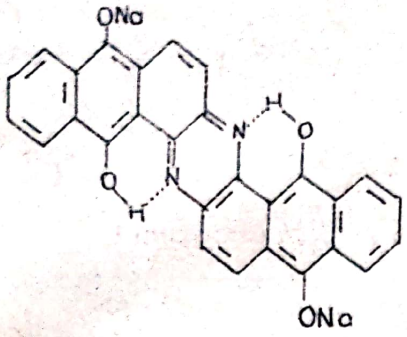
Hidrosulfitul de sodiu, în mediu alcalin, la temperatură de circa 60°C, transformă indantrona în dihidroderivat, care în prezența hidroxidului de sodiu trece în sarea disodică solubilă.

Studiile spectroscopice asupra indantronei cristalizate, precum și în stare de vapori, arată prezența benzilor caracteristice legăturilor de hidrogen, de unde rezultă formula (I),

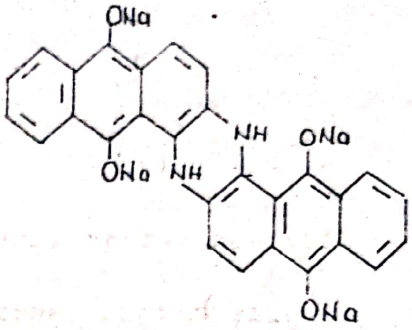


I

Pe baza formulei (I) se admite că la reducerea cu hidrosulfit, la 50-60°C, cele două grupe hidroxilice se formează în nucleele antrachinonice diferite, rezultînd pentru leucoderivat formula (II), care prin reoxidare trece ușor în indantrone (I)



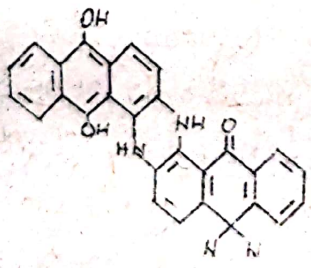
II



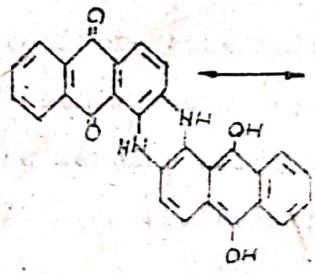
III

Prin reducere mai energică cu hidrosulfit de sodiu şi hidroxid de sodiu (65°C) sau cu zinc şi NaOH legăturile de hidrogen se rup, cele patru grupe carbonil trec în grupe hidroxilice sodate (III), rezultînd un leucoderivat foarte solubil (cadă galben-brun), care la reoxidare nu regenerează colorantul decît parţial.

In condiţii de reducere energetică, la temperaturi peste 65°C, au loc suprareduceri cu structuri antronice (IV) şi chiar dinantronice, care nu se pot reoxida la colorantul iniţial

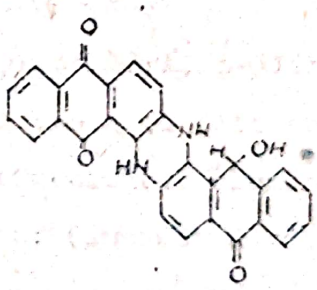


IV



V

forma solubilă



VI

forma greu solubilă

Trebuie ţinut seama că peste 70°C hidrosulfitul de sodiu

se descompune, pierzînd proprietăţile reducătoare.

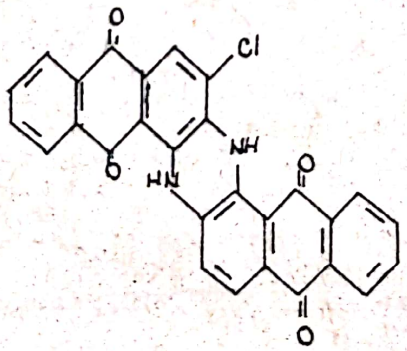
Gradul de concentraţie al hidroxidului de sodiu influenţează, de asemenea, structura leucodrivatului, transformînd, de exemplu, dihidroxidrivatul (V) uşor solubil în forma ceto-enolică (VI) greu solubilă, colorată în violet murdar.

Consideraţiile de mai sus impun stabilirea condiţiilor optime de formare a căzii de vopsire pentru fiecare colorant în parte.

Derivaţii indantronei. Importanţi sînt derivaţii halogenaţi cu rezistenţă mai bună faţă de clor, fără schimbare sensibilă a nuanţei. Se obţin fie prin clorurarea directă a indantronei, fie prin sinteză din produşi intermediari halogenaţi.

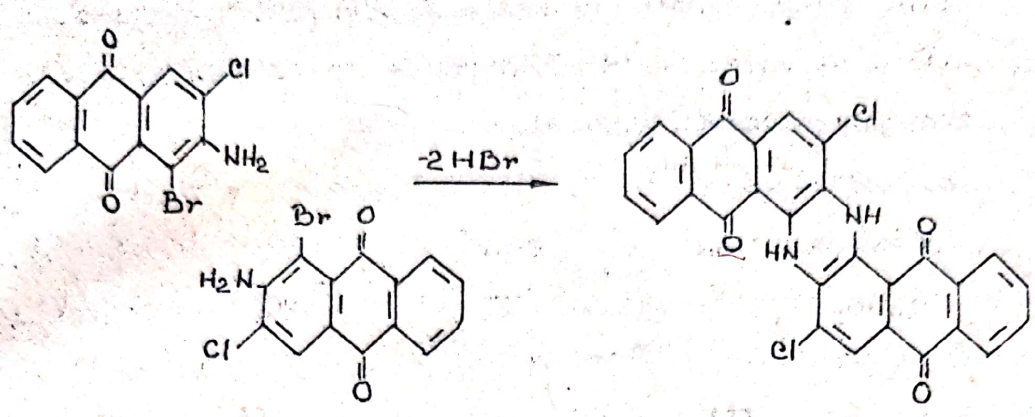
Indantren albastru GCD

(3-Clorindrantrona)



Se obţine clorurînd indantrona în soluţie de acid sulfuric de 91,5%, în prezenţa unei mici cantităţi de bioxid de mangan, la temperatura de 50-55°C; clorurarea durează pînă cînd conţinutul în clor al produsului se ridică la 5-8%.

Indantren albastru BC (3,3'-diclorindantrona)



Indantren albastru BC

Se obţine clorurînd indantrona pînă la un conţinut în clor de 13,8-14% (teoretic 13,9) sau condensînd 2 moli de 3-clor-1-brom-2-amianoantrachinonă. Se fabrică în cantităţi mari fiind mult mai rezistent la clor şi la frecare decît indantrona.

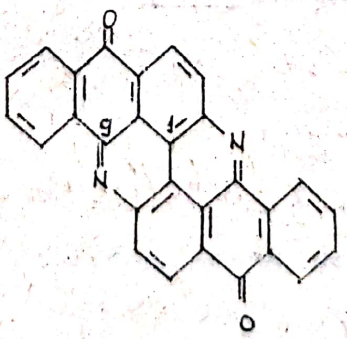
B. A N T R O N E

Coloranţi antronici

Posedă o singură grupă carbonil la nucleul antrachinonic.

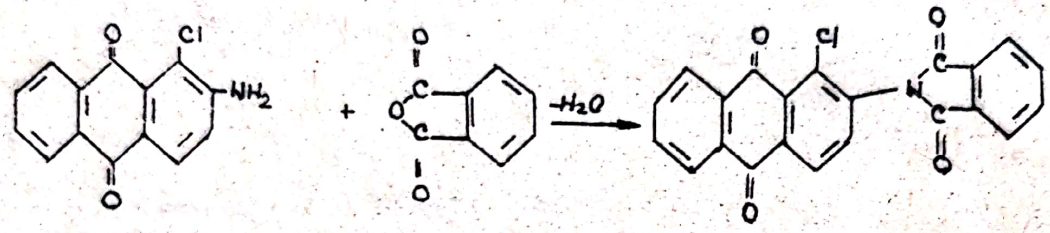
1. Coloranţi 1,9-heterociclici (Polihetarilciclocetone)

a) Flavantrona (Indantren galben G)

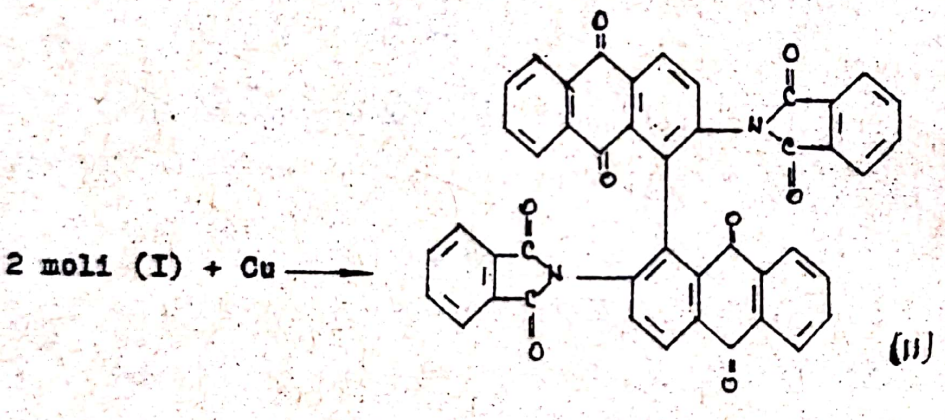


Topirea alcalină la 230°C a 2-aminoantrachinonei duce la formarea predominantă a Indantronei. La temperatură de peste 270°C în topitură se formează în cantitate apreciabilă Flavan-

Pentru obținerea cu bun randament a Flavantronei se pleacă de la 1-clor-2aminoantrachinonă,se protejează grupa aminică prin acilare cu anhidridă ftalică,obținîndu-se 1-clor-2-ftaloilamino-antrachinonă (I),reacția are loc în triclorbenzen,în prezența clorurii ferice:



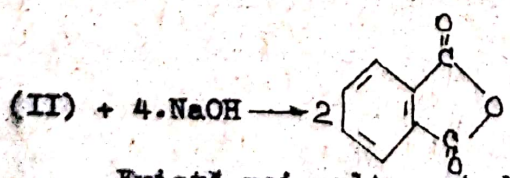
1-clor-2-amino-antrachinonă — anhidridă ftalică — 1-clor-2-ftaloilaminoantrachinonă (ftalimidă) (I)



(II)

2,2'-diftaloilamino-1,1'-diantrachinonil(II)

Prin încălzirea compusului (II) cu soluție de NaOH se îndepărtează două molecule de anhidridă ftalică, formîndu-se colorantul:



+ Flavantrona

Există mai multe metode pentru obținerea Flavantronei. Procedeul (IG) se rezumă astfel:

1-Clor-2-aminoantrachinona (210 kg) se încălzește cu anhidrida ftalică (132 kg) și clorură ferică (4,4 kg) în tri-

clorbenzen (170 kg), la temperatură de 215-230°C. Apa şi solventul se înlătură suflînd azot. După culegerea a 100 kg distilat reziduul se încălzeşte la 230°C circa 5 ore. Ftalimida formată nu se separă, ci se transformă direct în derivatul diantrachinonilic (II). Se îndepărtează întîi apa, prin introduceri repetate de triclorbenzen şi distilare azeotropă, apoi se adaugă praf de cupru (80 kg), se amestecă şi se fierbe cîteva ore. Se introduce triclorbenzen pînă ce temperatura coboară la 135°C, se filtrează prin filtru-presă şi se spală cu triclorbenzen fierbinte. Cuprul se îndepărtează încălzind derivatul diantrachinonilic la 100°C cu apă (1000 kg), acid sulfuric de 30% (420 kg) şi clorat de sodiu (33 kg), timp de 3 ore, se filtrează şi se spală.

Prin fierberea reziduului cu apă(3500 kg) şi KOH (620 kg), ca soluţie 35%, circa 6 ore, are loc hidroliza la 2,2'-diamino-1,1'-diantrachinonil, urmată de ciclizare la Flavantronă.

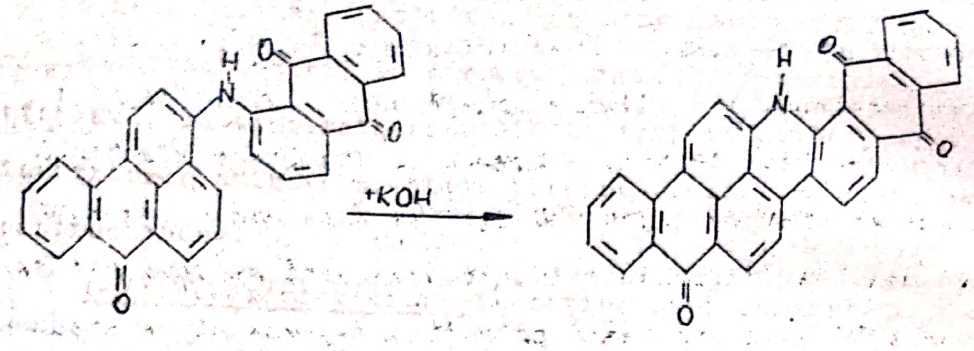
Flavantrona vopseşte în culoare galben-oranj din cadă albastră, are bună rezistenţă la lumină, nu slăbeşte fibrele supuse insolaţiei slabă rezistenţă la fierberi alcaline (2).

b) Benzantronacridine

Se obţin prin ciclizarea antrachinonilaminobenzentronelor.

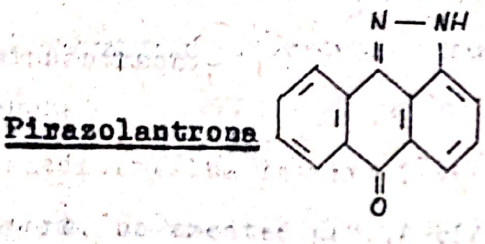
Indantren oliv-verde B se obţine condensînd 3-brombenzantrona cu 1-aminoantrachinona, în mediu de naftalină, în prezenţa oxidului de cupru. Antrachinonilbenzantrona obţinută se ciclizează în prezenţa de KOH, în alcool izobutilic, la fierbere sub reflux.

Vopseşte în oliv-verde din cadă albastră cu rezistenţe foarte bune.

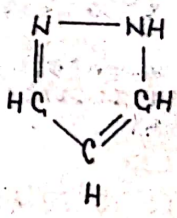


Antrachinonilbenzantrona — Indantren oliv-verde B

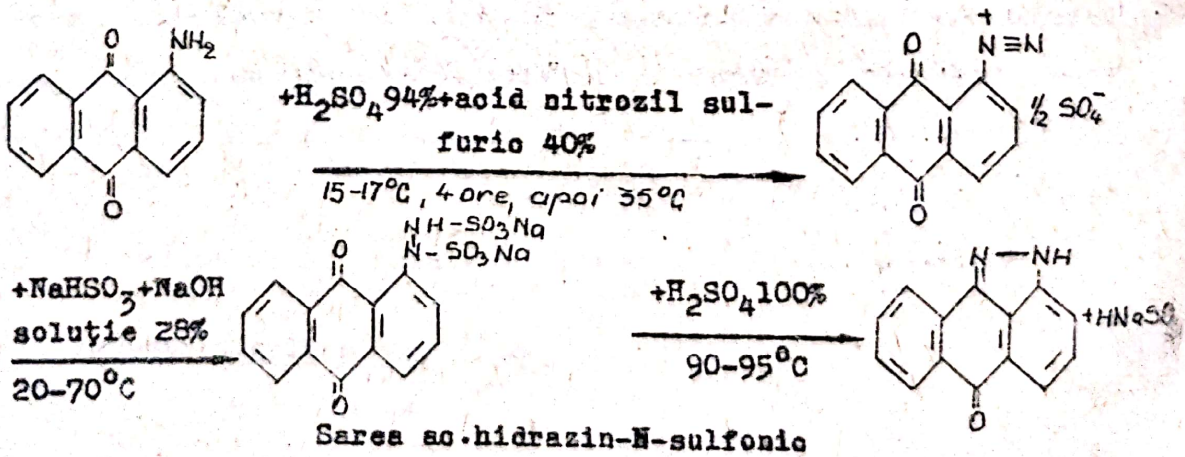
c) Derivaţi pirazolantronici conţin nucleu pirazolic şi cărui atomi de carbon aparţin nucleului antrachinonic.



Pirazolantrona

pirazol 

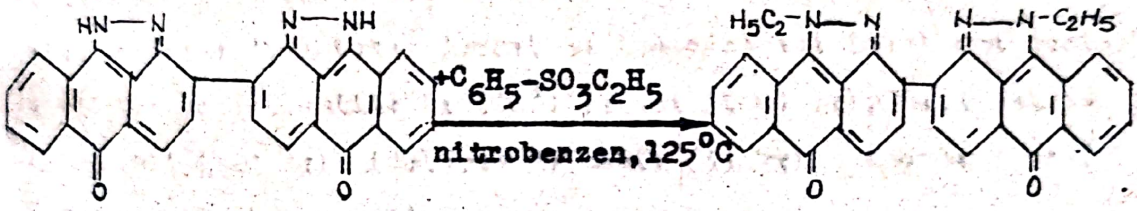
Se obţine din 1-aminoantrachinonă care se diazotează cu acid nitrozil sulfuric, se reduce cu bisulfit de sodiu, formîndu-se sarea corespunzătoare acidului hidrazin-N-sulfonic, care încălzită cu acid sulfuric trece în pirazolantronă:



Sarea ac.hidrazin-N-sulfonic

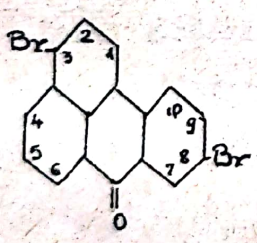
Indantren rubin R

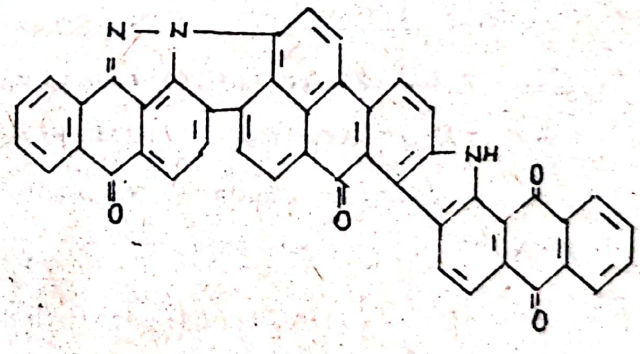
Pirazolantrona cu KOH, în soluţie alcoolică, la 125-130°C şi 2,5 atmosfere, însoţită de oxidare formează pirazolantrona galbenă, care nu rezistă în soluţii alcaline deoarece conţine doi atomi de hidrogen acizi. Prin etilare capătă stabilitate, formînd colorantul Indantren rubin R:



Pirazolantrona galbenă — Indantren rubin R

Indantren cenuşiu M se obţine condensînd 3,8-dibrombenzantrona cu o moleculă de pirazolantronă şi una de1-aminoantrachinonă





3,8-Dibrombenzantrona — Indantren cenuşiu M

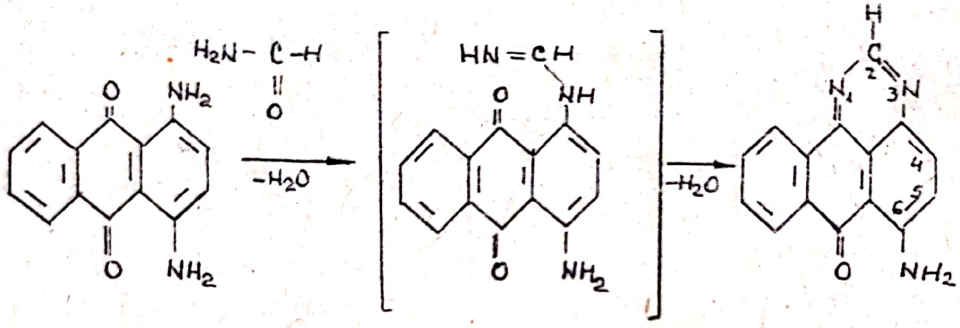
Colorantul este foarte rezistent, folosit la vopsitul bumbacului, inului şi vîscozei.

d) Derivaţi pirimidantronici

Fibrele vopsite cu coloranţi antrachinonici cu nucleu pirimidinic nu-şi pierd rezistenţa sub acţiunea insolaţiei sau a substanţelor oxidante, proprietate care lipseşte la cei mai mulţi coloranţi galbeni şi oranj din seria antrachinonei.

Introducerea ciclului pirimidinic în molecula antrachinonei se face cel mai simplu prin acţiunea formamidei asupra 1-aminoantrachinonei, în prezenţa unui agent de oxidare, în autoclavă, la temperatura de 100°C, timp de circa 5 ore. Pirimidantronele aminate se obţin plecînd de la 1,4- sau 1,5-diaminoantrachinonă.

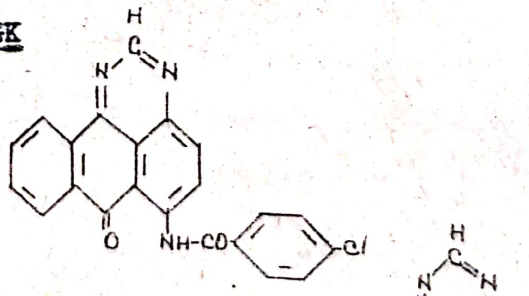
6-Aminopirimidantrona se obţine după schema:



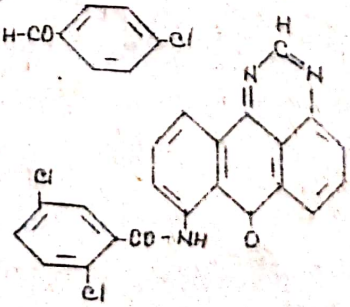
1,4-diaminoantrachinona — 6-aminopirimidantrona

Reacţia are loc în autoclavă condensînd la 88-92°C, în circa 15 ore, un amestec de 1,4-diaminoantrachinonă (50 kg), soluţie de amoniac de 30% (100 kg), soluţie de aldehidă formică de 30% (100 kg) şi m-nitrobenzensulfonat de sodiu (37,5 kg) (oxidant). Randament 80%. Se folosesc mult următorii coloranţi acilaţi:

Indantren galben 7GK

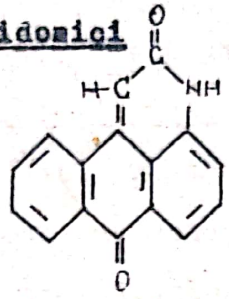


Indantren galben 4GK



Acilarea se face după metodele folosite la obţinerea aci-laminoantrachinonelor

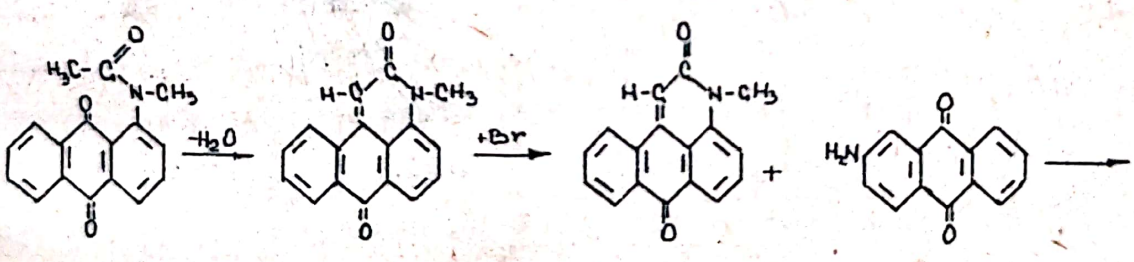
e) <u>Derivaţi antrapiridonici</u>



Antrapiridona

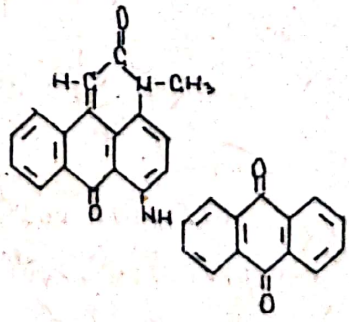
Antrapiridona poate căpăta însuşirile coloranţilor de cadă dacă în moleculă se introduc grupări antrachinoncarboxil-amidice sau antrimidice:

<u>Algol-roşu BTK</u> este un colorant antrapiridonic care se obţine după schema:



N-acetil-1-metil-amino-antrachinona

2-aminoantrachinona

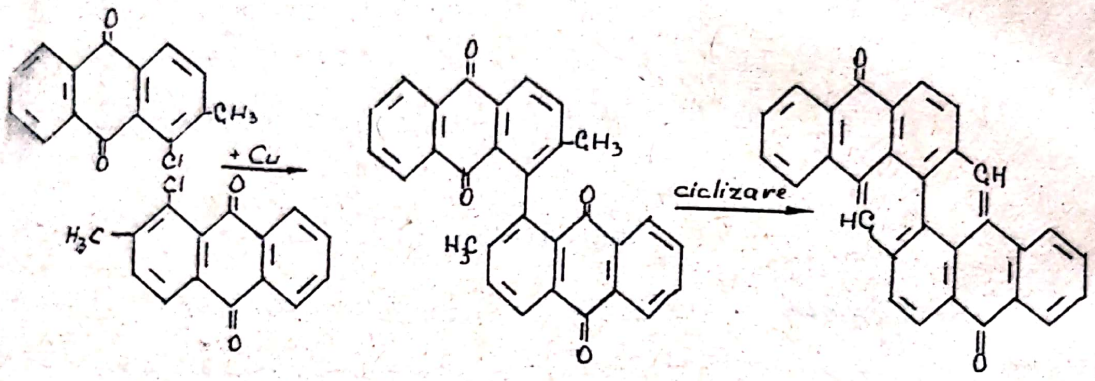


Algol-roşu BTK

2. Coloranți antronici, 9-izociclici (carbociclici)

a) Derivați pirantronici

Pirantrona este un colorant care se obține plecînd de la 1-clor-2-metilantrachinona după schema:



2,2'-diametil-1,1'-dian- Pirantrona
trachinonil(Dichinil C)

1-Clor-2-metilantrachinona (743 kg) de 56,6%) și o-diclorbenzen (40 kg) se încălzesc, sub agitare, la 150-160°C, pentru deshidratare. Se adaugă pulbere de cupru (225 kg), piridină (135 kg), agitînd 3 ore la aceeași temperatură. Se adaugă o-diclorbenzen (1170 kg), temperatura coboară la 120°C, se adaugă sodă calcinată (200 kg), spumează. Se încălzește 3 ore la 150-160°C distilînd o-diclorbenzenul (750 kg), se răcește la 30-35°C, se filtrează și se spală cu o-diclorbenzen (750 kg).

Precipitatul împreună cu o-diclorbenzenul (500 kg) se trece într-un aparat de uscare, unde întîi o-diclorbenzenul și piridina se evaporă, apoi se usucă produsul la vid. Oxidul de cupru se înlătură tratînd produsul cu apă (1200 l) și acid sulfuric concentrat (90 kg), se agită 30 minute, se adaugă acid clorhidric de 30% (1000 kg), se încălzește cu abur la 60°C și

se adaugă treptat $NaClO_3$ (70 kg), încălzind până la 90°C. Se filtrează şi se spală de acid cu apă fierbinte. Se obţine Dichinilul (316 kg), randament 88,4%.

Ciclizarea. Se face o soluţie de KOH (90 kg) în alcool izbutilic (576)kg) prin fierbere sub reflux la 105°C, se răceşte la 50-70°C şi se introduce Dichinilul măcinat(150 kg), urcînd temperatura la 105°C, timp de 3 ore. Se adaugă apă (1500 l) se răceşte la 20-25°C, se barbotează aer (4 m^3 aer X 9 ore), până ce nuanţa colorantului corespunde culorii etalonului. Solventul se recuperează prin distilare. Reziduul se aduce în apă (11000 l), se încălzeşte la 80-90°C, timp de 2 ore, se răceşte la 60°C, se filtrează şi se spală la reacţie neutră. Se obţine colorant brut (152 kg) sau 138 kg 100%.

Pirantrona vopseşte bumbacul în portocaliu strălucitor,cu rezistenţă la lumină 6. La săpunirea fierbinte pe bumbac nuanţa se modifică defavorabil.

Sensibilitatea faţă de săpun dispare prin halogenare.

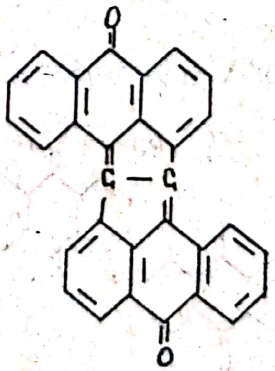
Indantren oranj RRT ——→ dibrompirantrona.

Indantren oranj 4R ——→ tribrompirantrona

Indantren negru direct ——→ tetrabrompirantrona

Se presupune că atomii de brom se află în poziţiile α.

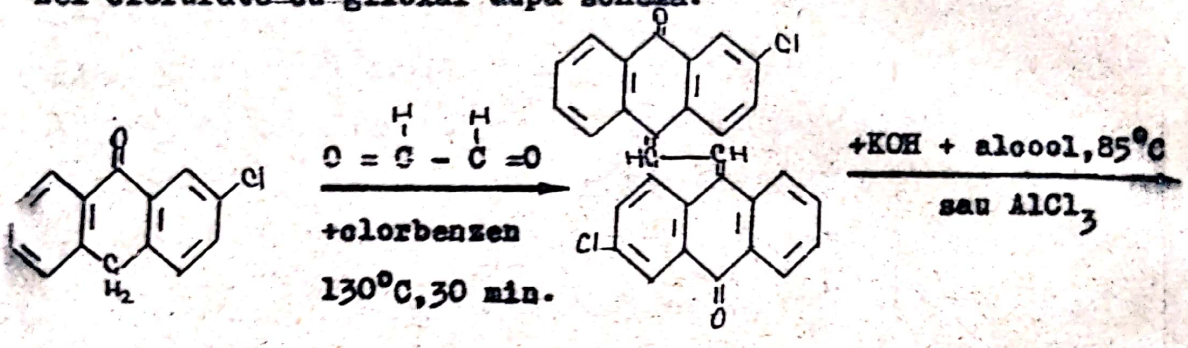
b) Derivaţi acediantronici



Acediantrona

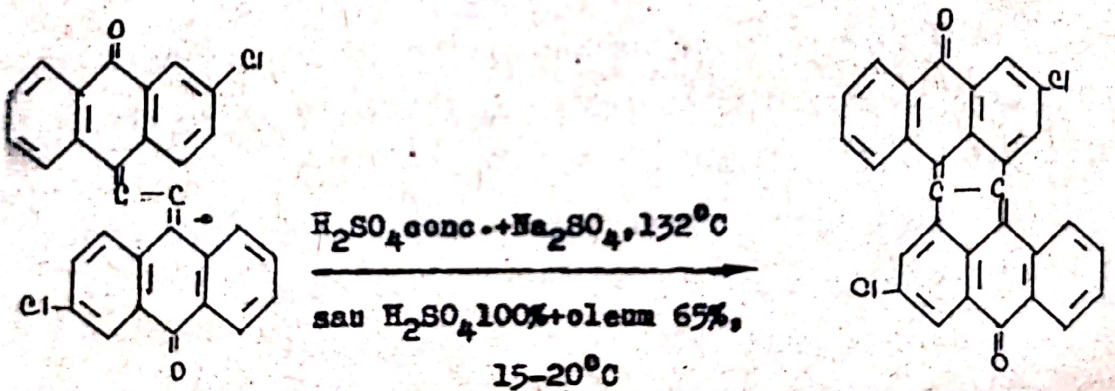
Acediantrona este izomeră cu pirantrona. Importanţi sînt derivaţii halogenţi acediantronici.

Indantren roşu-brun RR se obţine prin condensarea antronei clorurate cu glioxal după schema:



2-clor-antrona

galben

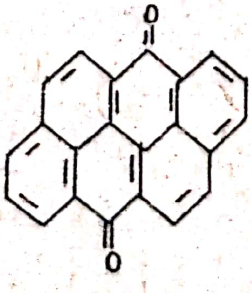


albastru

Indantren roşu-brun RR

Vopsirile obţinute sînt foarte rezistente la lumină

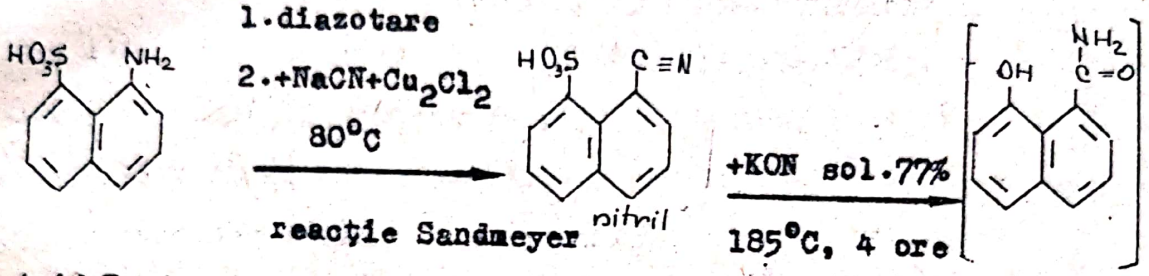
c) Derivaţi antrantronici



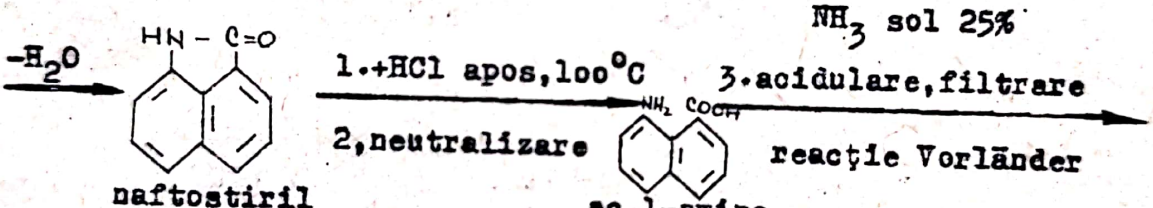
Antrantrona

Antantrona ca atare se poate reduce la leucoderivat solubil, dar nu se foloseşte în vopsitorie din cauza slabei afinităţi pentru fibră.

Indantren oranj strălucitor GK este derivatul 2,7-diclorantantronic. Se obţine după schema:

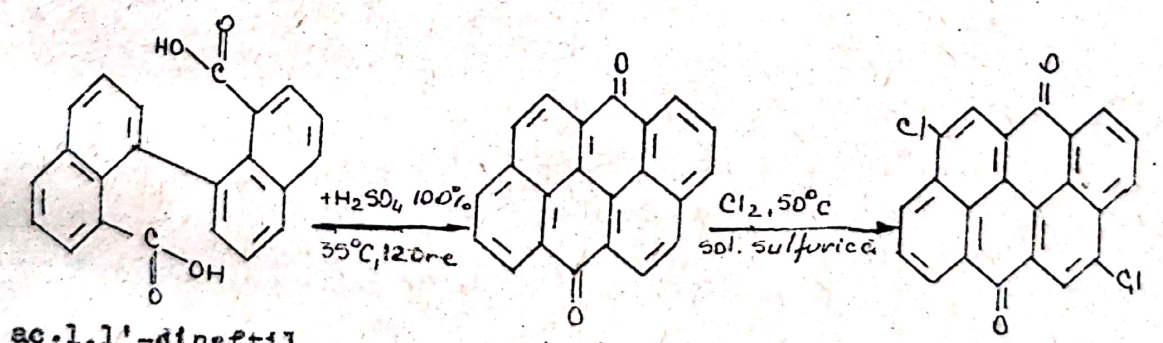


Acid-Peri



naftostiril

ac.1-amino-8-naftoic



ac.1,1'-dinaftil-8,8'-dicarboxilic

antantrona

Indantren oranj strălucitor GK

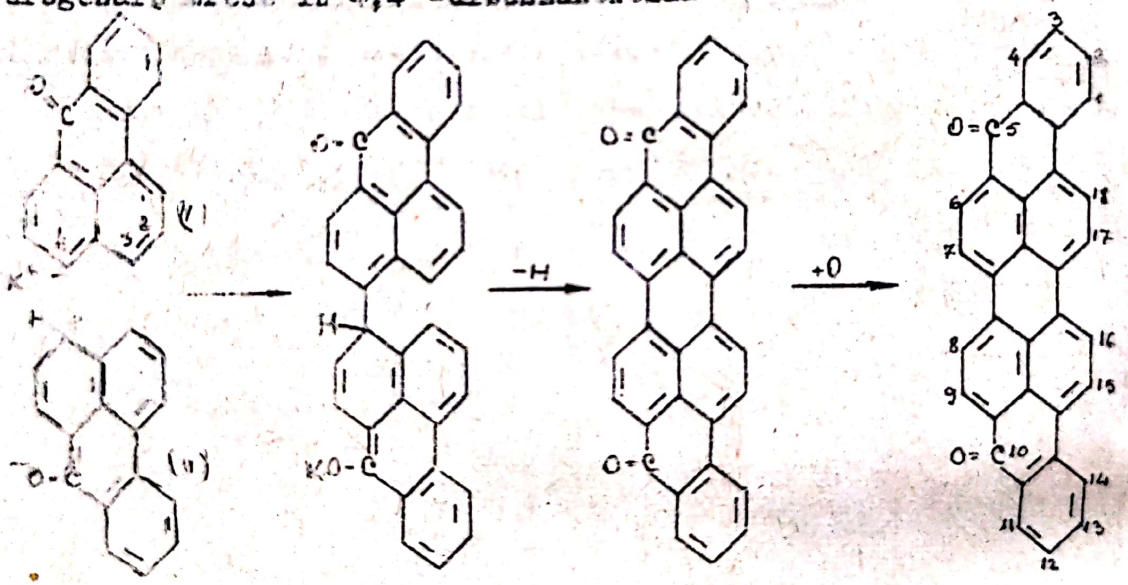
Coloranţii antrantronici posedă însuşiri tinctoriale valoroase. Seria coloranţilor antrantronici este variată. In afară de halogen în molecula antrantronei s-au introdus grupele: amino, acilamino, antrachinonil-amino ş.a.

d) Derivati benzantronici

Benzantrona topită cu KOH, la 225-230°C, se condensează cu ea însuşi, formînd doi compuşi izomeri: Violantrona (dibenzantrona) şi Izoviolantrona (izodibenzantrona).

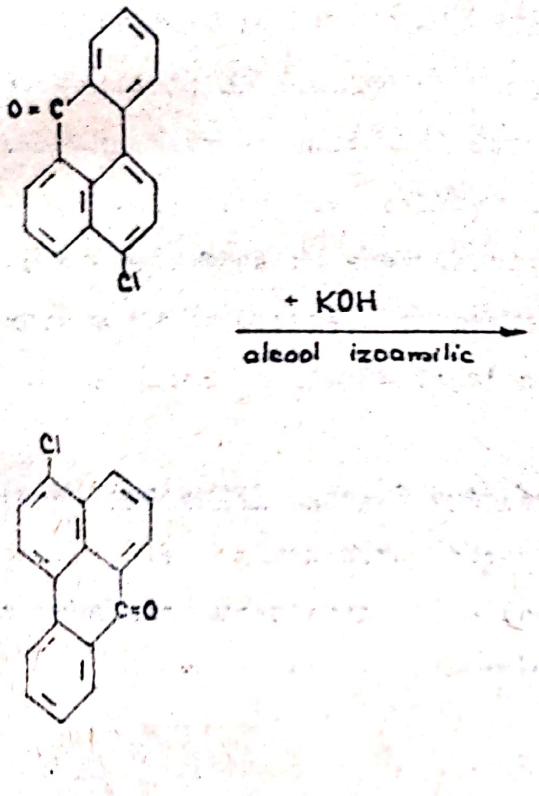
Violantrona (dibenzantrona, cis)

După Bradley, benzantrona în topitura de KOH trece parţial în anion benzantronil (I), cu sarcina negativă la carbonul 4, care, în calitate de substituient nucleofil, reacţionează cu altă moleculă de benzantronă cu sarcina pozitivă obişnuită în poziţia 4 (II), formînd dimerul (III), care prin dehidrogenare trece în 4,4'-dibenzantronil



dimer(III) 4,4'-dibenzantronil Violantrona

Izoviolantrona (izodibenzantrona, trans) se obţine cu randament bun plecînd de la 3-clorbenzantronă, care se încălzeşte cu KOH, la 135°C, în alcool iziamilic:



izoviolantrona

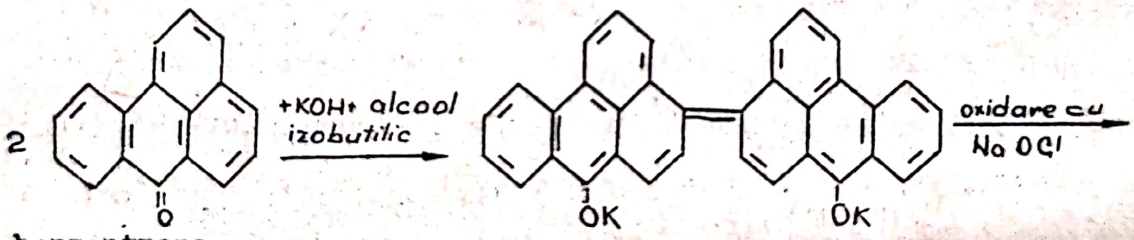
Violantrona, cunoscută şi sub numele de Indantren albastru închis BC, se obţine topind benzantrona într-un amestec de KOH, NaOH şi acetat de sodiu, la 225°C. Masa se diluează, se reduce cu hidrosulfit de sodiu la leucoderivat solubil, se filtrează de impurităţi, se barbotează aer în soluţia leucoderivatului, la 100°C şi colorantul depus se filtrează. Vopseşte bumbacul în albastru închis din cadă violetă, cu rezistenţă bună la lumină, clor şi alcalii la fierbere.

Indantren verde B se obţine nitrînd Violantrona cu acid azotic de 1,48 în mediu de acid acetic, grupele nitrice intră în poziţiile 16-17. Fibrele vopsite cu Indantren verde B supuse unui agent de oxidare (hipoclorit de sodiu) se transformă în colorantul Indantren negru foarte rezistent faţă de toţi factorii care afectează culoarea.

Izoviolantrona nu se foloseşte ca atare în vopsitorie, ci ca intermediar pentru obţinerea unor derivaţi halogenaţi care dau colorații vii şi rezistente.

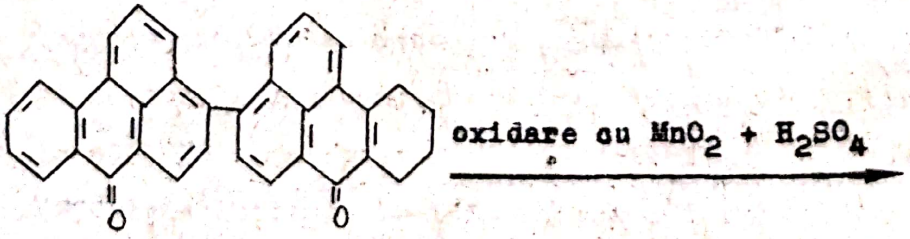
Verde jad Caledon (Dimetoxidibenzenzatrona) se obţine din benzantronă prin următoarele etape:

Benzantronă ⟶ dibenzantronil ⟶ dihidroxidibenzantrona ⟶ ⟶ dimetoxidibenzantrona

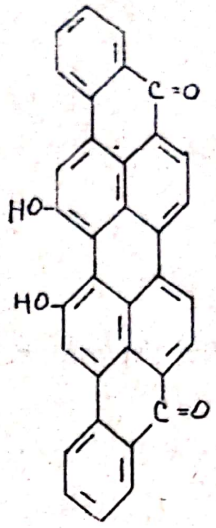


benzantrona

sarea potasică a dihidroxibenzantronilului (leucoderivat)



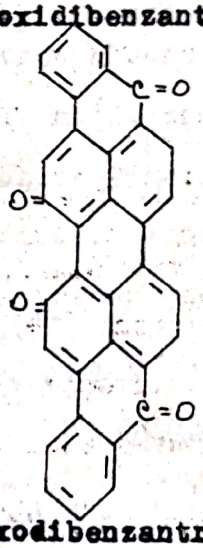
dibenzantronil



dihidroxidibenzantronă(I)

oxidare secundară mai avansată

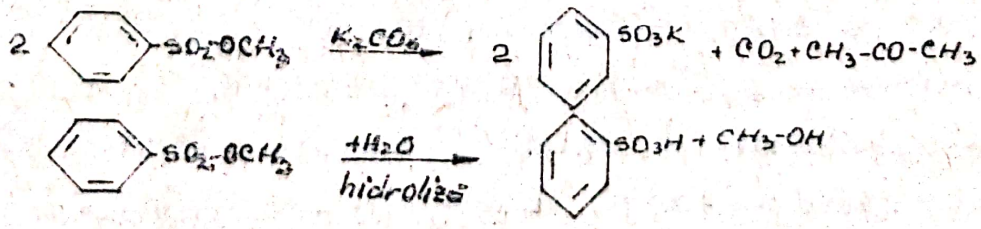
$MnO_2 + H_2SO_4$

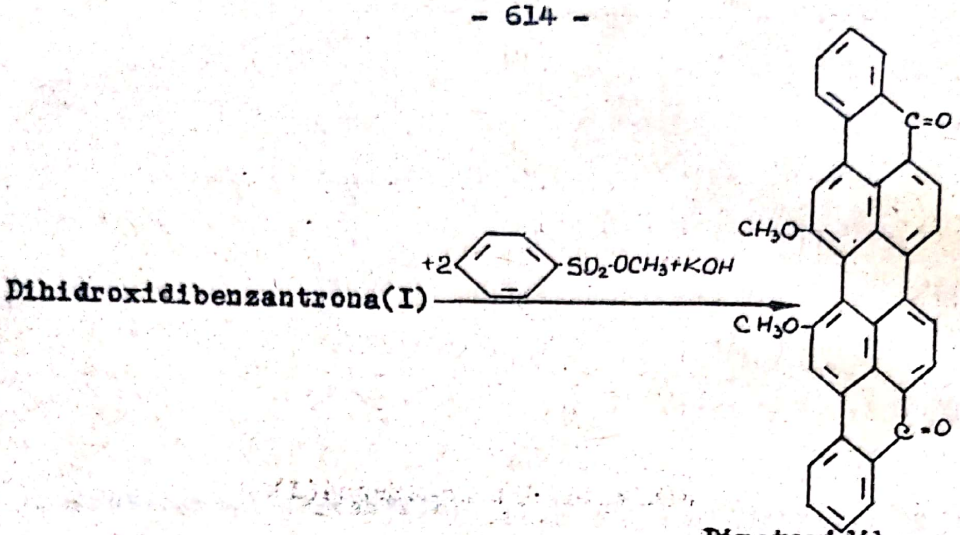


dioxodibenzantrona

La tratare cu bisulfit de sodiu şi apoi cu rongalită dioxodibenzantrona se reduce la dihidroxidibenzantronă.

Metilarea dihidroxidibenzantronei la colorant (Verde jad-Caledon se face cu esterul metilic al acidului benzensulfonic. Se iau 3-4 moli ester faţă de numai 2 moli teoretic necesari deoarece secundar se formează dimetileter, iar parţial se şi hidrolizează în prezenţa apei, după reacţiile:





Dimetoxidibenzantrona

(Verde jad-Caledon)

Verdele jad Caledon este un colorant foarte important, completînd paleta coloranţilor de cadă antrachinonici cu nuanţa verde. Vopseşte bumbacul în verde-albăstrui strălucitor, cu rezistenţă la lumină 7-8, restul rezistenţelor fiind comparabile cu a Indantronei.

Date asupra procesului tehnologic de obţinere a Verdelui jad Caledon

1. Obţinerea dibenzantronilului

Se dizolvă KOH (500 kg de 88-90%) şi acetat de sodiu anhidru (60 kg) în alcool izobutilic (385 kg) încălzind sub reflux 2 ore, la 145°C. Peste soluţia obişnuită, răcită la 90°C (cristalizează parţial KOH) se introduce benzantrona (200 kg), în curs de 1 oră, apoi se agită 1 oră, la 110-112°C, se subţiază masa de reacţie adăugînd alcool izobutilic (100 kg), agitarea este uşoară la 105-107°C, apoi în curs de 2 ore se răceşte la 90°C cu agitare grea. Se adaugă apă (1000 l) sub agitare, temperatura coboară la 30°C. Soluţia apoasă de KOH din stratul inferior se îndepărtează. Dibenzantronilul solvit în alcool izobutilic din stratul superior verde se diluează cu o parte

din stratul apos (1000 l) şi se oxidează cu hipoclorit de sodiu (80 kg soluţie NaOCl 12% în 1000 l apă). Amestecul se încălzeşte la fierbere, alcoolul izobutilic distilă azeotrop şi se recuperează. Reziduul (1500 l) se diluează cu apă caldă (8000 l), barbotînd vapori circa 2 ore. Se filtrează, se spală cu apă caldă, pasta se usucă sub amestecare în vid, rezultînd dibenzantronil (200 kg) cu puritate 82%, randament 82,3%.

2. Obţinerea dihidroxidibenzantronei

In acid sulfuric de 84% (4500 kg) se dizolvă dibenzantronil (190 kg 155 kg 100%), apoi la 15°C se introduce MnO_2 (192 kg 100%) cernut, se agită 2 ore la temperatura de 35°C, răcind din exterior dacă este nevoie. Precipitatul filtrat se amestecă cu H_2SO_4 de 99,5% (3000 kg), în 4-6 ore se obţine o soluţie care se filtrează, reziduul se spală cu acid sulfuric de 96% (3000 kg). Filtratul se diluează cu apă şi gheaţă răcind la 40°C şi se filtrează. Dihidroxidibenzantrina obţinută de la trei operaţii se diluează cu apă (15 m^3), se adaugă bisulfit de sodiu (1200 kg), ca soluţie de 35%, se fierbe cu vapori direct circa 4 ore pînă cînd la microscop nu se văd cristale brune de dioxodibenzantronă formate secundar, se filtrează fierbinte, se spală la neutru, evitînd contactul cu aerul, se usucă la 135°C, sub presiune redusă, rezultînd dihidroxidbenzatronă (161 kg 100%), randament 98%.

3. Metilarea dihidroxidibenzantronei

Intr-un aparat emailat se introduce sub agitare K_2CO_3 anhidru (200 kg) şi triclorbenzen (1800 kg uscat la 190°C) încălzind la 205-210°C, apoi se introduce dihidroxidibenzantrona (150 kg) măcinată, rongalită (30 kg), sub formă de suspensie în triclorbenzen (300 kg), uscată la temperatura de 212-214°C.

Se răcește la 206-208°C și se introduce esterul metilic al acidului benzensulfonic (300 kg), ridicînd temperatura la 212-214°C încă 3 ore sub agitare. Se răcește la 90°C, se filtrează sub presiune, se spală cu triclorbenzen de 2 ori (cu cîte 200 kg), la temperatura de 90°C, se usucă sub amestecare și presiune scăzută obținînd colorantul (142,5 kg 100%), randament 90%.

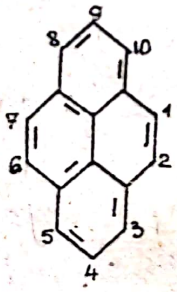
Indantren verde strălucitor B este di-etoxi-dibenzantrona și are nuanța ceva mai albastră.

Indantren verde strălucitor 2G este derivatul bromurat al dimetoxi-dibenzantronei cu nuanța mai galbenă.

Derivați dibenzpirenchinonici

Coloranții debenzpirenchinonici se utilizează cu succes la imprimare deoarece se reduc și se reoxidează ușor.

In molecula colorantului se găsește nucleul pirenic

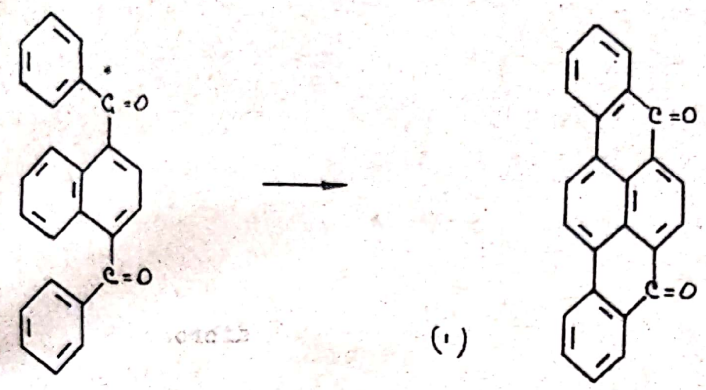


Există mai multe posibilități de a obține derivați dibenzpirenchinonici, de exemplu prin benzoilarea și ciclizarea benzantronei.

Prin topirea 1,4- și 1,5-dibenzoil naftalinei cu clorura de aluminiu se obține dibenzpiranchinonele (I) și (II):

Leucoderivatul formei cis (I) nu are afinitate pentru fibră, exceptînd derivatul tetrahalogenat-diclor-dibrom-cis-dibenzpirenchinona, denumit Indantren ecarlat 4G.

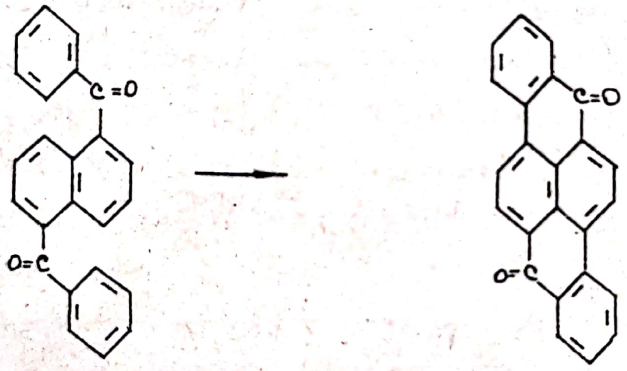
Importanți sînt derivații formei trans.



(I)

1,4-dibenzoil-naftalina

4,5,8,9-dibenzpiren-3,10-chinonă, cis



1,5-dibenzoil-naftalina

3,4,8,9-dibenzpiren-5,10-chinonă, trans

Indantren galben-auriu GK este trans dibenzpirenchinona (II).

1,5-Dibenzoilnaftalina se obţine încălzind naftalina (1 mol) cu clorură de benzoil (2 moli) şi clorură de aluminiu, la 75°C, 8 ore. Se tratează cu apă, se filtrează cetona obţinută, care se recristalizează din clorbenzen. Randament 46%, conţine circa 3% izomer 1,8-dibenzoilnaftalină.

Ciclizarea 1,5-dibenzoilnaftalinei are loc în topitură

de clorură de aluminiu şi clorură de sodiu la 100°C, sub barbotare de oxigen şi protejare cu azot a spaţiului de deasupra topiturii. Temperatura se ridică la 150°C şi se menţine la această temperatură 2-3 ore. Masa se purifică cu apă acidulată cu acid clorhidric. Purificarea colorantului se face prin oxidare cu hipoclorit de sodiu.

Indantren galben-auriu RK este derivatul dibromurat.

XX. I N D I G O S O L I

Numele Indigosoli, Antrasoli, Solasoli, Soledon etc. se dă formelor solubile stabile ale coloranţilor de cadă indigoizi şi antrachinonici. Solubilizarea coloranţilor de cadă indigoizi sau antrachinonici se face reducînd grupele carbonil C=O la grupe hidroxilice -OH, care în prezenţă de NaOH trec în grupe hidroxilice sodate -ONa conferind solubilitate leucoderivatului. Obţinerea căzii de vopsire neputîndu-se face identic pentru toţi coloranţii de cadă frînează uneori folosirea lor.

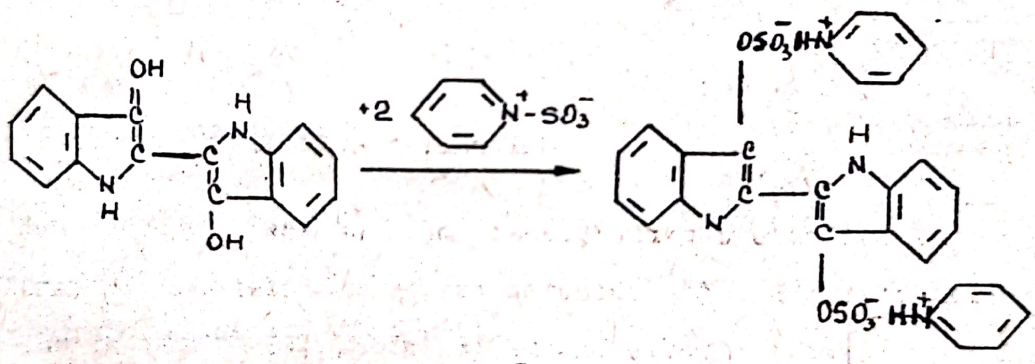
S-a găsit posibilitatea de a prepara leucoderivaţi solubili stabilizaţi (Bader şi Sunder, 1922) prin transformarea leucoderivaţilor coloranţilor de cadă în esteri ai acidului sulfuric care sînt solubili în apă, stabili în mediu alcalin şi care scindează foarte repede în mediu acid oxidant în colorant şi sulfat acid de sodiu.

Obţinerea indigosolilor se face prin reducerea colorantului de cadă la leucoderivat, de exemplu cu hidrogen în prezenţa catalizatorului de nichel, leucoderivatul format se filtrează şi se usucă în mediu de bioxid de carbon, urmează solubilizarea în piridină a leucoderivatului uscat şi tratarea la temperatură de 50-60°C cu acidul anhidro-N-piridinsulfonic, obţinut din piridină şi acid clorsulfonic:

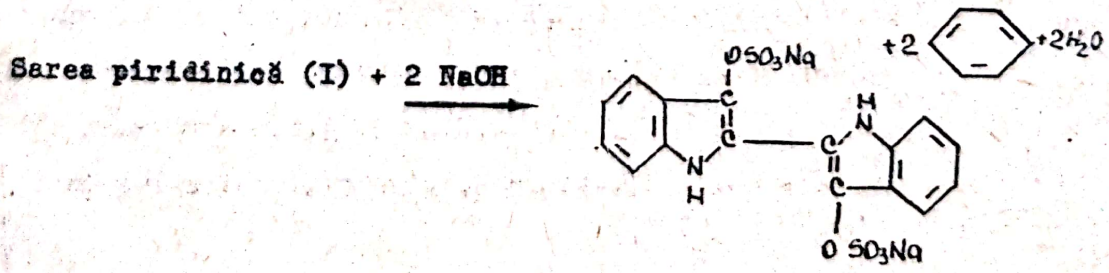
acidul anhidro-N-piridinsulfonic

Se obţine sarea piridinică a esterului sulfuric al leucoderivatului (1) care în prezenţa hidroxidului de sodiu se transformă în indigosol.

In cazul indigoului albastru reacţiile de transformare a leucoderivatului în Indigosol au loc după schema:

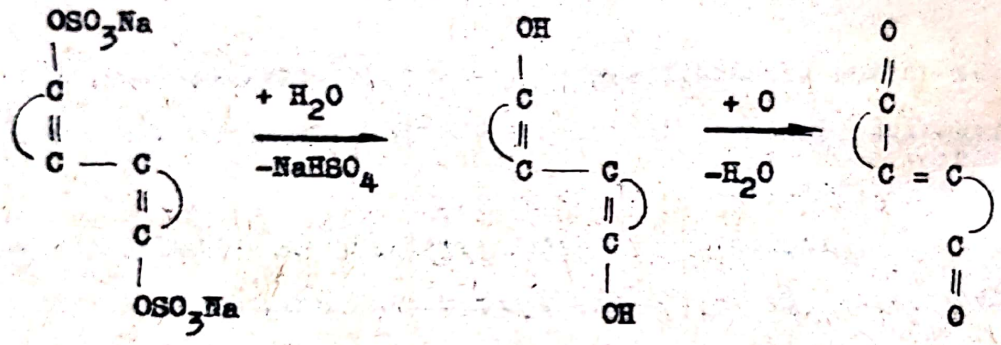


Sarea piridinică a esterului disulfuric al leucoderivatului (I)



Indigosol

Indigosolul foarte solubil, fixat pe fibră, la tratare cu agenţi oxidanţi blînzi (acid azotos, azotat de potasiu, clorat de sodiu, clorură ferică etc.) în mediu acid trece în leucoderivat şi sulfat acid de sodiu, la oxidare leucoderivatul trece în colorant:

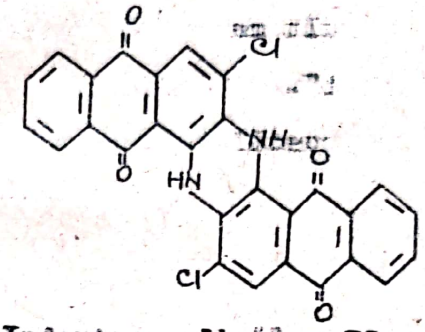


Indigosol Colorant insolubil

Obţinerea indigosolilor a-a perfecţionat continuu sub diverse variante: piridina poate fi înlocuită cu dimetilanilina, acidul clorsulfonic cu combinaţiile dintre anhidrida sulfurică şi aminele terţiare. Deseori colorantul uscat se introduce într-un amestec de piridină şi acid clorsulfonic în prezenţa unei pulberi metalice (fier, cupru, zinc) menţinînd la temperatură de 60-80°C.

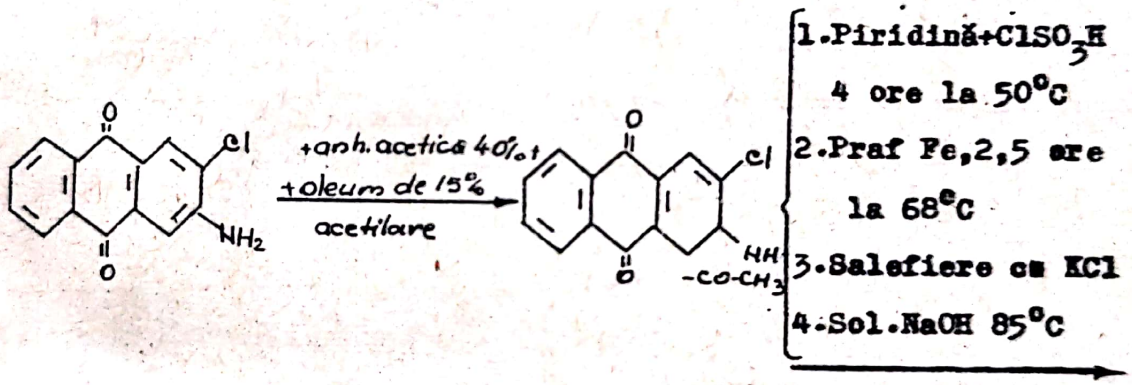
Masa se neutralizează cu o soluţie de carbonat de sodiu, piridina se îndepărtează prin distilare azeotropă cu benzen, oxizii metalici se îndepărtează prin filtrare. Sarea de sodiu a indigosolului aflată în soluţie precipită prin saleziere, se filtrează şi se usucă sub vid.

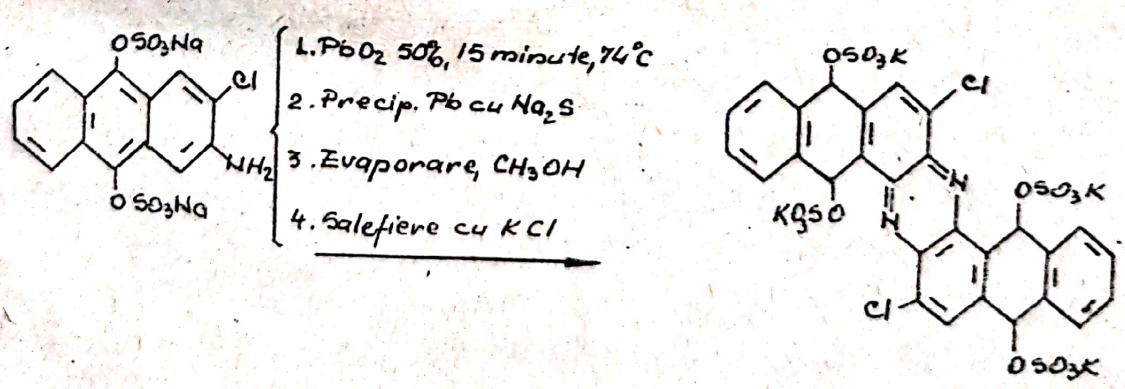
Antrasol albastru ICB corespunde colorantului Indantren albastru BC.



Indantren albăstru BC

Antrasol albastru ICB nu se obţine prin esterificarea leucoderivatului respectiv ci pe cale sintetică, plecînd de la 2-clor-3-aminoantrachinonă după schema:





Antrasol albastru IBC

Proprietăţile indigosolilor variază cu natura colorantului din care provine.

Derivaţii indigosolului sînt uşor solubili, mai puţin ai tio-indigoului şi mult mai puţin indigosolii din seria antrachinonei,"Antrasolii".

Utilizarea Indigosolilor este limitată de preţul lor ridicat.

..ooOOABOOoo..

Scanned with OKEN Scanner

B I B L I O G R A F I E

Albu C.D., Chimia culorilor. Ed.ştiinţifică, Bucureşti, 1967.

Amiantov N.I., Chimia şi tehnologia coloranţilor, produse finite şi semifabricate. Ed.tehnică, Bucureşti, 1949.

Badea F., Mecanisme de reacţie în chimia organică, Ed.tehnică, Bucureşti, 1973.

Bazavan I., Vintilă R., Utilizarea coloranţilor la vopsirea şi imprimarea materialelor textile. Ed.tehnică, Bucureşti, 1969.

Cekalin M.A., Eremin F.F., Fabricarea coloranţilor azoici.Ed. tehnică, Bucureşti, 1954.

Cekalin M.A., Himia i tehnologhia organiceschih krasitelei, Moscova, 1956.

Culegere de standarde şi norme interne, coloranţi organici, produce ajutătoare, detergenţi, Laboratorul Central coloristic, Bucureşti, 1965.

Drimuş I., Spiliadis A, Stoica Redica, Procese fundamentale în industria organică de sinteză, vol.I-II, Ed. tehnică, Bucureşti, 1962-1964.

Evans R.M., Vvedenie v teorin ţveta. Izdatelstvo "Mir", Moscova, 1964.

Fierz-David H.E., Blangey L., Grundlegende Operationen der Farbenchemie, Springer-Verlag, Wien, 1952.

Gheorghiu C.V., Coloranţii organici, Laboratorul chimie organică, Iaşi, 1947.

Grindea M., Tehnologia vopsirii şi imprimării textilelor, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1968.

Groggins P.H., Unit Processes in Organic Synthesis, Ed.Mc Graw-Hill, New-York, 1952.

Gutmann K., Lyons L., Semiconductori organici (limba rusă), Moscova, 1970.

Iosif A.I., Fabricarea produşilor intermediari şi a coloranţilor, Ed.tehnică, Bucureşti, 1953.

Karpuhin P.P., Koratenco T.A., Activnîie krasitelei, Kiev,1965

Kogan I.M., Himia krasitelei, Goschimizdat, Moscova, 1956.

Lange O., Die Schweffelfarbstoffe, Leipzig, 1912.

Mayer F., Himia organicescihih krasitelei, Moscova, 1935.

Neninţescu C., Chimia organică, vol.(I-II), Bucureşti, 1968.

Reichel I., Chimia şi tehnologia coloranţilor azoici, Ed.Acad. R.P.Române, Bucureşti, 1955.

Reichel I., Tehnologia coloranţilor antrachinonici, Ed.Acad. R.P.Române, Bucureşti, 1961.

Sanielevici M., Tehnologia coloranţilor şi intermediarilor, vol.I-III, Ed.didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1956-1960.

Sanielevici H., Fleru L., Sinteza intermediarilor aromatici şi a coloranţilor, Ed.didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1971.

Schaeffer A., Chemie der Farbstoffe und deren Anvendung, Leipzig, 1963.

Schultz G., Farbstofftabellen. Leipzig, Academie-Verlag, 1931-1939.

Schweizer H.R., Künstliche organische Farbstoffe. Springer-Verlag, Berlin, 1964.

Spiliadis A., Tehnologii noi în industria coloranţilor. Centrul doc.al ind.chimice şi petroliere,Bucureşti,1968.

Spiliadis A., Intermediari pentru coloranţi, Centrul documentare al industriei chimice şi petroliere, Bucureşti, 1970.

Terenin A.N., Fotonica moleculelor coloranţilor (limba rusă), Leningrad, 1967.

Venkataraman K., Himia sinteticeschii krasitelei, vol.I-II, Leningrad, 1956-1957.

Venkataraman K., The Chemistry of sinthetic Dyes, vol. IV-V, New-York and London, 1971.

Vorojţov N.N., Bazele sintezei coloranţilor şi intermediarilo. Ed.tehnică, Bucureşti, 1954.

Wahl H., Précis des matières colorantes synthétiques, vol.I-II, Paris, 1959-1958.

Winnacker-Weingaertner, Tehnologia chimică organică, vol.III, Ed.tehnică, Bucureşti, 1959.

Witinger R., Organische Farbstoffe. F.Dummlers-Verlag, Bonn, 1933.

Zollinger H., Himia azocrasitelej, Leningrad, 1960.

PARTEA II

C U P R I N S

COLORANȚI

Pagina

I. Bazele teoretice ale culorii coloranților organici. . . 243

1. Culoarea ca fenomen fizic. 243

a) Absorbția selectivă a luminii. 244

b) Măsurarea absorbției luminii 246

c) Sensibilitatea spectrală a ochiului. 249

2. Relațiile dintre culoare și structura chimică. . . 250

3. Structura electronică a substanțelor organice. . . 251

4. Sisteme cu duble legături conjugate. 254

5. Influența diferiților factori care caracterizează structura moleculei asupra spectrului de absorbție. 258

a) Influența substituienților electronodonori și electronoacceptori. 260

b) Influența pH-ului mediului. 262

6. Teorii cu privire la spectrele de absorbţie. . . 265

a) Teoria clasică a oscilaţiei sarcinei în moleculă. 265

b) Teoriile cuantice ale absorbţiei. 270

- Metoda legăturilor de valenţe localizate. . 270

- Metoda orbitalilor moleculari. 273

- Metoda electronului liber. 274

7. Factorii care împiedică conjugarea. 279

a) Factorii sterici. 279

b) Influenţa grupelor de izolare. 280

c) Coloranţi metalizabili şi culoarea 281

II. Clasificarea coloranţilor organici. 282

1. Clasificarea coloranţilor după structura chimică 283

2. Clasificarea coloranţilor după însuşirile tinctoriale. 284

a) Fibrele hidrofile (naturale). 285

- Fibrele vegetale. Fibrele animale 285

b) Fibrele hidrofobe (sintetice). 288

3. Coloranţi solubili în apă. 290

a) Coloranţi anionici. 290

b) Coloranţi cationici. 291

c) Coloranţi metalizabili. 292

Scanned with OKEN Scanner

4. Coloranţi insolubili în apă. 293
a) Coloranţi de cadă. 293
b) Coloranţi de sulf 293
c) Coloranţi insolubili formaţi pe substrat. . . . 294
d) Coloranţi de oxidare. 294
e) Coloranţi de dispersie sau plastosolubili . . . 295
f) Pigmenţi şi lacuri. 295
g) Coloranţi solubili în grăsimi 295
5. Nomenclatura coloranţilor. 295
6. Noţiuni despre imprimarea ţesăturilor. 296
7. Rezistenţele la vopsire ale coloranţilor organici 297
a) Scările de gri şi de albastru. Determinarea rezistenţelor faţă de lumină. 298
b) Determinarea rezistenţei vopsirilor faţă de alţi factori: apă, spălat, transpiraţie, călcat, frecare. 300
III. Coloranţi nitrosici. 303
IV. Coloranţi nitrici. 305
V. Coloranţi azoici. 308
1. Diazotarea şi diazoderivaţi. 309
2. Proprietăţile diasoderivaţilor 316
a) Influenţa pH-ului asupra structurii diazoderivaţilor. 317
b) Posibilităţi de stabilizare a diazoderivaţilor în stare solidă. 320
- Diazoderivaţi stabilizaţi activi. 320
- Diazoderivaţi stabilizaţi pasivi. 321
c) Reacţiile sărurilor de diazoniu. 323
d) Reacţia de cuplare azoică. 324
e) Comportarea componentelor de cuplare folosite la cuplarea azoică. 328

Scanned with OKEN Scanner

- Componentele benzenice 328
- Componentele de cuplare naftalenice. 330
- Cuplarea compuşilor metilenici enolizabili . . . 333
- Alţi factori care influenţează cuplarea. 333
- Proprietăţile generale ale compuşilor azoici . . 334
f) Aplicarea industrială a cuplării. 336
- Separarea coloranţilor azoici din masa de reacţie 339
3. Aparatura utilizată la fabricarea coloranţilor azoici. 339
4. Clasificarea coloranţilor azoici. 342
A. Coloranţi azoici insolubili în apă 343
1. Coloranţi azoici solubili în grăsimi şi solvenţi organici. 343
2. Pigmenţi azoici sau lacuri colorate 345
3. Coloranţi azoici de developare. 347
4. Coloranţi azoici de dispersie (plastosolubili). . . 353
B. Coloranţi azoici solubili în apă. 355
1. Coloranţi bazici (cationici). 355
2. Coloranţi azoici acizi (amionici) 357
3. Coloranţi azoici acizi metalizabili (cromatabili).. 371
a) cu formare de complecşi externi. 376
b) cu formare de complecşi interni. 378
c) coloranţi azoici premetalizaţi solubili în solvenţi. 384
4. Coloranţi azoici substantivi sau direcţi. 386
a) Coloranţi monoazoici substantivi, derivaţii acidului I. 390
b) Coloranţi substantivi tiazolici 394
c) Coloranţi substantivi derivaţi ai clorurei de cianuril. 396

d) Coloranţi substantivi derivaţi de uree. 397
e) Coloranţi azoici substantivi derivaţi ai p-diaminelor benzenice şi naftilen-diaminelor. .. 399
f) Coloranţi substantivi benzidinici-disazoici. . .. 400
- Coloranţi benzidinici trisazoici. 404
- Coleranţi tetrakisazoici benzidinici. 406
g) Coloranţi azoici stilbenici. 407
h) Coloranţi substantivi complexaţi cu cupru. 410
5. Coloranţi reactivi. 413
a) Derivaţi triazinici 413
b) Coloranţi triclorpirimidinici 419
c) Coloranţi reactivi cu grupări epoxodice 419
d) Coloranţi reactivi cu inel etileniminic 420
e) Coloranţi reactivi vinil-sulfonici. 420
f) Coloranţi reactivi derivaţi de β-clorpropionilamidă. 421
g) Derivaţii amidei acidului acrilic. 421
VI. Coloranţi difenilmetanici. 422
VII. Coloranţi trifenilmetanici. 426
1. Coloranţi diaminotrifenilmetanici. 430
2. Coloranţi triamino-trifenil-metanici (grupa fucsinei). 435
- Coloranţi definilindolmetanici. 443
3. Coloranţi hidroxi-trifenil-metanici. 444
- Ftaleine 445
VIII. Coloranţi xantenici. 448
a) Grupa Pironinei. 449
b) Grupa Fluoresceinei 449
c) Grupa Rodaminei. 453
IX. Coloranţi acridinici. 455

Scanned with OKEN Scanner

X. Coloranţi chinoniminici. 457
XI. Coloranţi azinici. 460
a) Grupa Eurodinei. 462
b) Grupa Safraninei 462
c) Grupa Aposafranineler 463
d) Grupa Indulinelor şi nigrosinelor. 466
e) Negrul de anilină. 469
f) Coloranţi pentru blănuri 472
XII. Coloranţi oxazinici 472
XIII.Coloranţi tiazinici. 475
XIV.Coloranţi de sulf. 478
a) Structura coloranţilor de sulf 479
b) Metodele de obţinere. 481
- Topire cu sulf. 482
- Topire cu polisulfuri. 483
- Fierbere cu polisulfuri de sodiu în mediu apos sau în solvenţi organici. 484
XV. Coloranţi metinici. 491
1. Cianine. 491
2. Carbocianine. 494
3. Policarbocianine. 494
XVI. Coloranţi ftalocianinici 497
XVII.Coloranţi indigoizi. 502
1. Indigoul albastru 502
2. Derivaţii indigoului. 510
3. Derivaţii tioindigoului 518
4. Clasificarea coloranţilor indigoizi 519
5. Scheme de obţinere a diverşi coloranţi derivaţi de indigo şi tioindigo simetrici şi asimetrici. . 522

XVIII. Coloranţi antrachinonici. 526
1. Coloranţi antrachinonici de dispersie. 526
2. Coloranţi antrachinonici cationici. 535
3. Coloranţi antrachinonici cu mordanţi 540
4. Coloranţi antrachinonici acizi. 547
- Coloranţi antrachinonici acizi derivaţi ai acidului bromaminic. 554
- Coloranţi antrachinonici acizi cu nuclee heterocilice 561
XIX. Coloranţi antrachinonici de cadă. 564
A. Antrachinone. 569
1. Antrachinone substituite. 569
a) Acilaminoantrachinone. 569
b) Triazinilaminoantrachinone. 573
c) Coloranţi antrachinonil-aminici(Antrimide). . 575
2. Antrachinone cu inele heterociclice externe în poziţiile 1,2 şi 2,3 ale antrachinonei. 577
a) Derivaţi diftaloilcarbozolici. 577
b) Derivaţi ftaloilacridonici. 583
c) Derivaţii antrachinonici: imidazolici, pirazinici, oxazolici şi tiazolici 590
d) Antrachinonhidrazine (indantrone) 593
- Vopsirea cu coloranţi de cadă antrachinonici. 595
B. Antrone. 599
1. Coloranţi 1,9-heterociclici (Polihetero-ciclocetone). 599
a) Flavantrona. 599
b) Benzantronacridine. 601
c) Derivaţi pirazol-antronici 602
d) Derivaţi pirimid-antronici. 603

e) Derivaţi antrapiridonici. 605

2.Coloranţi antronici 1,9-isociclici(carbociclici) .. 606

a) Derivaţi pirantronici. 606

b) Derivaţi acediantronici 607

c) Derivaţi antantronici 608

d) Derivaţi benzantronici. 610

e) Derivaţi dibenzenpirenchinonici 612

XX. Indigosoli. 618

Bibliografie. 623

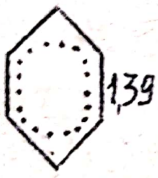
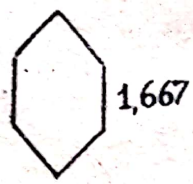
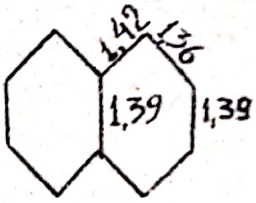
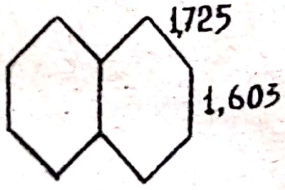
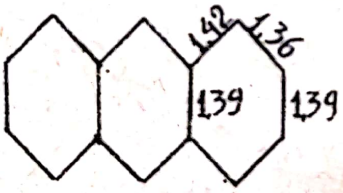
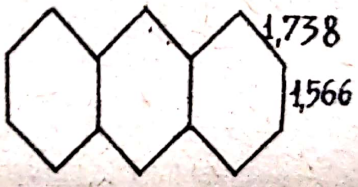
.ooOOABOOoo.

E R A T A

Pagina rîndul	In loc de:	Se va citi:
	După pagina 49 se citeşte această erată şi apoi se revine la pagina 50, din curs.	

apropiată de cifra 0,4. Revenind la noţiunile de "ordin de legătură" şi "valenţă liberă" este util a preciza următoarele:

- există relaţii între valorile legăturii carbon-carbon în A° şi ordinul de legătură arătat mai jos:

Hidrocarbura	Valorile unor legături carbon-carbon în A°	Valoarea ordinului de legătură (calculat)
Benzen		
Naftalină		
Antracen		

Cu cît valoarea în A° a legăturii carbon-carbon este mai mică, cu atît densitatea electronică este mai mare.

Ordinul legăturii C_1 —(1,36 A°)— C_2 din nucleul naftalenic indică o densitate electronică mai mare (1,725) faţă de legătura C_2 —(1,39 A°)— C_3 cu ordinul de legătură de 1,603.

- Valenţele libere, prin valorile calculate indică poziţiile în care poate avea loc atacul reactanţilor.

Diagramele moleculare ale benzenului (I), naftalinei(II) şi antracenului (III) pot fi reprezentate prin valori care pot să difere în funcţie de metodele de calcul folosite: